Über die Reaktionsweisen von Tetraphosphor-tetrathio-hexoxid und Tetraphosphor-trisulfid mit verschiedenen Aminen

---

von

Hans Hölemann

aus München

1967

1967 n 270

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0036

Über die Reaktionsweisen von Tetraphosphor-tetrathio-hexoxid und Tetraphosphor-trisulfid mit verschiedenen Aminen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
zu Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Hans Hölemann
aus München

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut B e h r e n s
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut B e h r e n s ,
möchte ich an dieser Stelle für viele wertvolle Anregungen,
für die großzügige Förderung meiner Arbeit, sowie für das
mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichen
Dank aussprechen.

Für die Aufnahme und die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Dr. E. L i n d n e r .

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

ALLGEMEINER TEIL 1

A) Die Reaktion des $P_4O_6S_4$ mit primären Aminen 13

B) Die Reaktion des P_4S_3 mit Aminen 24

C) Die Reaktion des P_4S_3 mit $(CH_3)_3N$ in flüss. H_2S 31

EXPERIMENTELLER TEIL 41

A) Arbeitsmethodik und Darstellung der Ausgangsverbindungen 41

B) Die Reaktion von $P_4O_6S_4$ mit primären aliphatischen Aminen 44

C) Die Darstellung von $SP(RNH)_3$, $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ aus $SPCl_3$ ($R = CH_3, C_2H_5$) 48

D) Papierchromatographischer Vergleich der aus $P_4O_6S_4$ bzw. $SPCl_3$ und primären aliphatischen Aminen dargestellten Verbindungen 50

E) Die Reaktion von $P_4O_6S_4$ und $SPCl_3$ mit Anilin 52

F) Die Reaktion von P_4S_3 mit primären aliphatischen Aminen 53

G) Die Darstellung von $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ aus P_4S_3 und $(CH_3)_3N$ in flüss. H_2S 57

ZUSAMMENFASSUNG 62

A L L G E M E I N E R T E I L

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Stock [1], sowie von Treadwell und Beeli [2] über das System Phosphor-Schwefel ist die Existenz der Phosphorsulfide P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 und P_4S_{10} gesichert, die wegen ihrer stöchiometrisch sehr ungewöhnlichen Zusammensetzung besonderes Interesse gefunden haben. Neuerdings gelang es Förthmann und Schneider [3] mit der Darstellung des P_4S_2 dieser Reihe ein neues Glied hinzuzufügen. Dagegen ist die Bildung des P_4S_6, das dem Phosphoroxid P_4O_6 an die Seite zu stellen wäre, noch umstritten [4], [5].

Die Strukturen von P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 und P_4S_{10} konnten erst in neuerer Zeit durch röntgenographische Untersuchungen geklärt werden. Sie lassen sich, wie in Abb. I gezeigt wird, vom tetraedrischen Bau des P_4-Moleküls ableiten, dessen P-P-Bindungen sukzessiv durch P-S-P-Brücken ersetzt werden.

---

1) A.Stock, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2062 (1909)

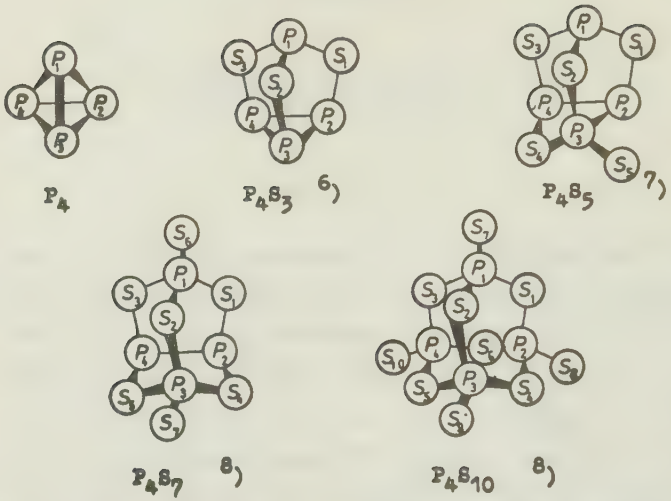
2) W.D.Treadwell und C.Beeli, Helv.chim.Acta 18, 1161 (1935)

3) R.Förthmann und A.Schneider, Naturwissenschaften 52, 390 (1965)

4) G.A.Rodley und C.J.Wilkins, J.Inorg.Nucl.Chem. 13,231 (1960)

5) Siehe auch Literaturzusammenstellung bei A.H.Cowley, J.Chem.Educat. 41, 530 (1964)

Abbildung I



Beim P_4S_{10}, das wie das P_4O_{10} Adamantanstruktur aufweist, liegen somit an Stelle von sechs P-P-Bindungen sechs P-S-P-Bindungen vor, wobei gleichzeitig eine Anlagerung von vier S-Atomen an die freien Elektronenpaare der vier P-Atome erfolgt. Allerdings ergeben sich beim P_4S_5 und P_4S_7 insofern Unregelmäßigkeiten, als bei ersterem nur vier P-S-P-Brücken und ein exocyclisch gebundenes S-Atom vorliegen, während sich bei letzterem fünf S-Atome in Brückenstellung befinden und zwei S-Atome an je zwei P-Atome angelagert sind.

---

6) Y.C.Leung, J.Waser, S.van Houten, A.Vos. G.A.Wiegers und E.H.Wiebenga, Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 574 (1957)

7) S.van Houten und E.H.Wiebenga, ibid. 10, 156 (1957)

8) A.Vos und E.H.Wiebenga, ibid. 8, 217 (1955); 9, 92 (1956)

Dagegen gelang es Behrens und Mitarbeitern, die an die klassische Untersuchung von Stock und Hoffmann [13]) über die Ammonolyse des P_4S_{10} anknüpften, in einer Reihe von Arbeiten [14]) - [16]) durch Reaktion von P_4S_{10}, P_4S_7, P_4S_5 und P_4S_3 mit flüssigem NH_3 im Temperaturbereich zwischen -78 und -33°C einfach zusammengesetzte Verbindungen zu erhalten, die sich direkt mit den nun bekannten Strukturen der Phosphorsulfide in Beziehung bringen lassen.

Da in der vorliegenden Arbeit über neue Solvolysereaktionen des Tetraphosphor-tetrathio-hexoxids $P_4O_6S_4$ und des Tetraphosphor-trisulfids P_4S_3 mit verschiedenen Aminen berichtet wird, sollen im folgenden die Ergebnisse der bereits bekannten Ammonolysen des $P_4O_6S_4$, sowie der isostrukturellen Verbindungen P_4O_{10} und P_4S_{10} und des P_4S_3 zusammengefaßt und miteinander verglichen werden. Für diese Betrachtung sind auch die Umsetzungen des P_4O_{10} und des P_4S_{10} mit aliphatischen und aromatischen Aminen von Interesse.

Besonders übersichtlich verläuft die bereits erwähnte Reation des P_4S_{10} mit flüssigem NH_3, die nach Untersuchungen von Stock und Hoffmann [13]), sowie von Behrens und Kinzel [14]) bei -33° zu Amido-trithiophosphat und Diamido-dithiophosphat führt:

---

[13]) A.Stock und B.Hoffmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 314 (1903); 39, 1967 (1906)

[14]) H.Behrens und K.Kinzel, Z.anorg.allgChem. 299, 241 (1959)

[15]) H.Behrens und L.Huber, Chem.Ber. 92, 2252 (1959)

[16]) H.Behrens und L.Huber, Chem.Ber. 93, 921 (1960)

$$P_4S_{10} + 12\ NH_3 \longrightarrow 2\ (NH_4)_2[PS_3NH_2] + 2\ (NH_4)[PS_2(NH_2)_2]$$ x)

Da sich die in flüssigem NH_3 leichtlösliche Monoamidoverbindung $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ bei Raumtemperatur im Einschlußrohr unter NH_3-Aufnahme in die schwerlösliche Imidoverbindung $(NH_4)_3[PS_3NH]$ umwandelt,

$$(NH_4)_2[PS_3NH_2] + NH_3 \longrightarrow (NH_4)_3[PS_3NH],$$

resultiert verständlicherweise ein höherer NH_3-Verbrauch, wenn man die Ammonolyse bei 20° durchführt:

$$P_4S_{10} + 14\ NH_3 \longrightarrow 2\ (NH_4)_3[PS_3NH] + 2\ NH_4[PS_2(NH_2)_2].$$

Dagegen steht bei der Reaktion des P_4O_{10} mit flüssigem NH_3 nach Becke-Goehring und Sambeth [17]) die Diphosphatstufe im Vordergrund, was demgemäß einen geringeren NH_3-Verbrauch zur Folge hat (nur 8 Mol NH_3/Mol P_4O_{10}).

$$P_4O_{10} + 8\ NH_3 \longrightarrow 2(NH_4)_2\left[\begin{array}{c} O^{\ominus} \quad O^{\ominus} \\ | \quad\quad | \\ H_2N\text{-}P\text{-}O\text{-}P\text{-}NH_2 \\ \| \quad\quad \| \\ O \quad\quad O \end{array}\right]$$

---

x) Stock formuliert die Verbindung $NH_4[PS_2(NH_2)_2]$ nach dem Verhältnis P : S : N = 1 : 2 : 3 irrtümlich als $(NH_4)_2[PS_2N]$

17) M.Becke-Goehring und J.Sambeth, Z.anorg.allg.Chem. 297, 287 (1958)

Überraschenderweise fanden Behrens und Huber [18]) als Endprodukte der Reaktion des $P_4O_6S_4$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur nur Derivate der Ortho-thiophosphorsäure, die gemäß Gleichung

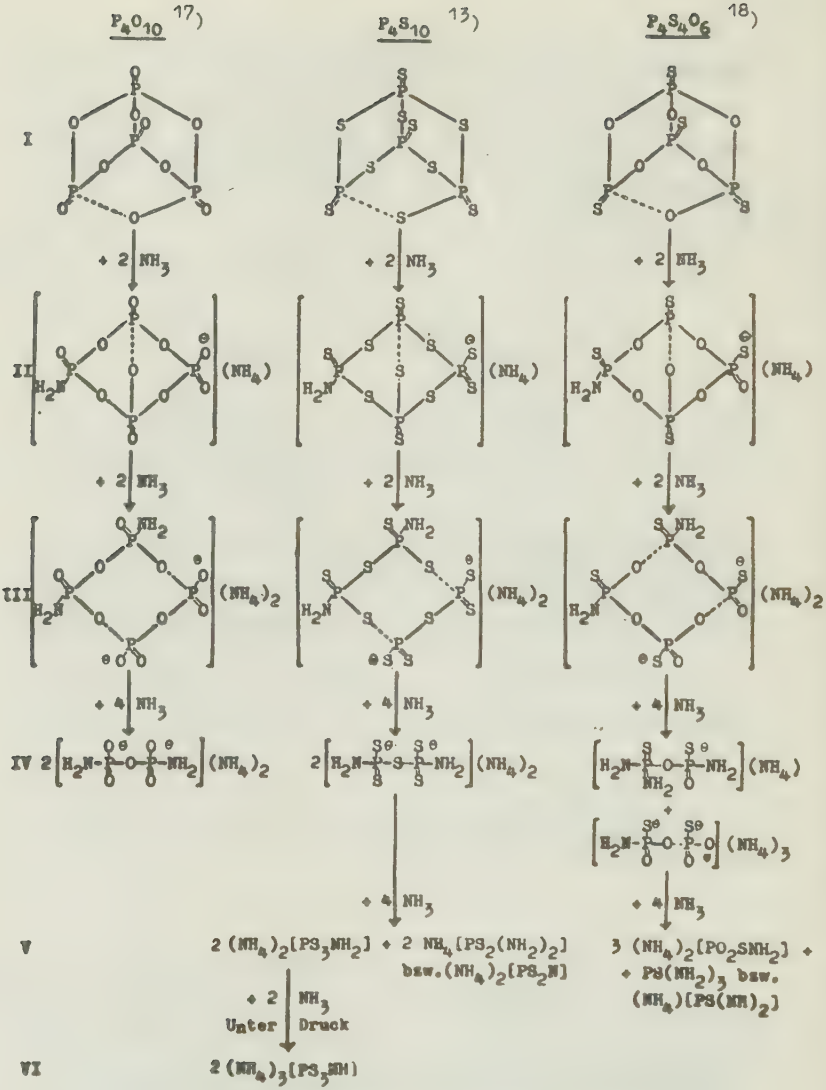
$$P_4O_6S_4 + 12\ NH_3 \longrightarrow \underset{\text{schwerlösl. in fl. } NH_3}{3\ (NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]} + \underset{\text{lösl. in fl. } NH_3}{SP(NH_2)_3} \text{ bzw. } NH_4[PS(NH_2)_2]$$

entstehen. Somit lehnt sich das $P_4O_6S_4$ bei der Ammonolyse mehr an das P_4S_{10} an. Bemerkenswerterweise entsteht nach Untersuchungen von Schenk und Scheffler [19]) auch bei der Ammonolyse des P_4O_{10} bei -33° hauptsächlich $OP(NH_2)_3$ und $NH_4[PO_2(NH_2)_2]$ neben geringen Mengen von Oligophosphaten, wenn man bei Gegenwart von H_2O- bzw. NH_4Cl-Spuren arbeitet.

---

[18]) H.Behrens und L.Huber, Chem.Ber. 93, 1137 (1960)

[19]) P.W.Schenk und K.Scheffler, Angew.Chem. 77, 1089 (1965)


P4O10 17)
P4S10 13)
P4S4O6 18)
I
+ 2 NH3
II
(NH4)
III
(NH4)2
+ 4 NH3
IV
V
2 (NH4)2[P3S3NH2] + 2 NH4[PS2(NH2)2] bzw. (NH4)2[PS2N]
3 (NH4)2[PO2SNH2] + PS(NH2)3 bzw. (NH4)[PS(NH)2]
+ 2 NH3 Unter Druck
VI
2 (NH4)3[P3S3NH]

Da P_4S_{10}, P_4O_{10} und $P_4O_6S_4$ die gleiche Struktur besitzen, läßt sich das von Becke-Goehring [17]) für die Ammonolyse des P_4O_{10} aufgestellte Reaktionsschema ohne weiteres auf die entsprechenden Umsetzungen von P_4S_{10} und $P_4O_6S_4$ übertragen (siehe Seite 8). Allen Reaktionen ist gemeinsam, daß die P-S-P- bzw. P-O-P-Brücken bei den jeweiligen Solvolysen schrittweise gespalten und für jede dieser Aufspaltungen zwei Moleküle NH_3 verbraucht werden. Somit müssen für die Bildung der Diphosphatstufe vier, für die Bildung der Monophosphatstufen sechs P-S-P- bzw. P-O-P-Bindungen gesprengt werden, was einen Verbrauch von 8 bzw. 12 Mol NH_3/Mol P_4S_{10} (P_4O_{10}, $P_4O_6S_4$) zur Folge hat.

Im Gegensatz zu den Ammonolysen des P_4S_{10} und des P_4O_{10} lassen sich für die Aminolysen der beiden Verbindungen keine gemeinsamen Reaktionsschemata aufstellen. P_4S_{10} bildet mit verschiedenen primären aliphatischen und aromatischen Aminen bei höheren Temperaturen vorwiegend Thiophosphorsäure-triamide und mit Anilin, unterhalb dessen Sdp., Thiophosphorsäure-dianilid [20]):

$$P_4S_{10} + 12\ RNH_2 \longrightarrow 4\ (RNH)_3PS + 6\ H_2S$$
$$(R = C_6H_5,\ p\text{-}ClC_6H_4,\ C_6H_4CH_2,\ n\text{-}C_3H_7)$$

$$P_4S_{10} + 8\ C_6H_5NH_2 \longrightarrow 4\ (C_6H_5NH_2)_2PS(SH) + 2\ H_2S$$

---

[20]) A.C.Buck, J.D.Bartleson und H.P.Lankelma, J.Amer.Chem.Soc. 70, 744 (1948)

Mit sekundären Aminen nehmen die Reaktionen, besonders bei hohen Temperaturen, einen wesentlich komplizierteren Verlauf, da die zunächst gebildeten Bisalkylamido-trithiophosphorsäuren alkylierend auf die im Überschuß vorliegenden sekundären Amine einwirken und schließlich nach längeren Reaktionszeiten die anscheinend besonders stabilen Thiophosphorsäure-tris-(alkylamide) neben tertiären Aminen entstehen [21]):

$$(R_2N)PS(SH)_2 + 2\ R_2NH \longrightarrow \begin{matrix} R_2N \\ \diagdown \\ \quad PS(SH) \\ \diagup \\ RNH \end{matrix} + R_3N + H_2S$$

$$\begin{matrix} R_2N \\ \diagdown \\ \quad PS(SH) \\ \diagup \\ RNH \end{matrix} + 3\ R_2NH \longrightarrow (RNH)_3PS + 2\ R_3N + H_2S$$

$$(R = n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_9)$$

Im Gegensatz dazu erhält man bei der Umsetzung von P_4O_{10} mit Anilin, p-Chloranilin und Triäthylamin Gemische verschiedener Aryl- und Alkylamido-phosphate [22]).

Es ist anzunehmen, daß die Aminolysen des P_4S_{10} und des P_4O_{10} wohl zunächst dem gleichen Reaktionsmechanismus folgen wie die oben beschriebenen Ammonolysen. Da die Versuche mit den verschiedenen primären und sekundären aliphatischen und aromatischen Aminen im Gegensatz zur Umsetzung mit flüssigem NH_3 bei wesentlich höherer Temperatur durchgeführt wurden, nehmen diese infolge der Abspaltung von H_2S dann weiterhin einen grundsätzlich anderen Verlauf.

---

[21]) G.Wise und H.P.Lankelma, J.Amer.Chem.Soc. 74, 529 (1952)

[22]) E.Cherbuliez, J.-P.Leber und M.Schwarz, Helv.chim.Acta 36, 1189 (1953)

Während P_4S_{10}, P_4O_{10} und $P_4O_6S_4$ bei der Ammonolyse ausschließlich Derivate der Mono- bzw. Diphosphorsäure bilden, in denen der Phosphor seine höchste Oxydationsstufe +5 betätigt, entstehen bei der Reaktion des P_4S_7 mit flüssigem NH_3 unter Disproportionierung Verbindungen mit verschiedenen Oxydationsstufen des Phosphors [14]. Bei den Umsetzungen des P_4S_5 [15] und des P_4S_3 [16] mit flüssigem NH_3 entstehen schließlich Verbindungen mit vier P-Atomen im Anion, in denen die Oxydationszahl des Phosphors erhalten bleibt. Dabei werden im Fall des P_4S_5 insgesamt sechs, beim P_4S_3 dagegen nur vier Moleküle NH_3 aufgenommen. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind jedoch nicht als Solvate der entsprechenden Phosphorsulfide aufzufassen, sondern als salzartig gebaute Ammoniumverbindungen, deren Anionen sich durch großvolumige Kationen, wie $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ und $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ im Ammonosystem ausfällen lassen:

$$P_4S_5 + 6\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_3[P_4S_5(NH_2)_3]$$

$$[P_4S_5(NH_2)_3]^{3-} + [Cr(NH_3)_6]^{3+} \longrightarrow \underset{\text{schwerlösl. in fl. } NH_3}{[Cr(NH_3)_6][P_4S_5(NH_2)_3]}$$

$$P_4S_3 + 4\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2]$$

$$3[P_4S_3(NH_2)_2]^{2-} + 2[Cr(NH_3)_6]^{3+} \longrightarrow \underset{\text{schwerlösl. in fl. } NH_3}{[Cr(NH_3)_6]_2[P_4S_3(NH_2)_2]_3}$$

Gemäß den oben dargelegten Auffassungen wird angenommen, daß im P_4S_5 drei und im P_4S_3 zwei P-S-P-Bindungen gelöst und an die jeweils freiwerdenden Koordinationsstellen der P-Atome NH_2^-- Gruppen angelagert werden.

Beim Erwärmen im Hochvakuum geht die aus P_4S_5 und flüssigem NH_3 erhaltene Ammoniumverbindung in NH_3-ärmere Zwischenstufen über, um dann oberhalb 140° zu disproportionieren. Die mit P_4S_3 und flüssigem NH_3 gewonnene Ammoniumverbindung bildet beim Behandeln am Hochvakuum zunächst ebenfalls NH_3-ärmere Zwischenstufen, wobei dann bei 150° - 180° etwa 60 % wieder in das ursprüngliche P_4S_3 übergehen:

$$(NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2] \xrightarrow[-NH_3]{20^\circ} (NH_4)_2[P_4S_3(NH)] \xrightarrow[-NH_3]{100^\circ}$$

$$NH_4[P_4S_3NH_2] \xrightarrow[-NH_3]{150 - 180^\circ} P_4S_3$$

Man kann aus diesen Vorgängen schließen, daß während der Abspaltung des NH_3 die P-S-P-Bindungen zurückgebildet werden. In den übrigen 40 % läßt sich durch abwechselndes Aufkondensieren von NH_3 und anschließendes Erwärmen auf 275° der Schwefel sukzessiv durch NH-Gruppen ersetzen, wodurch schließlich eine Verbindung der näherungsweisen Zusammensetzung $P_4(NH)_3$ entsteht.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, anhand der Solvolysereaktionen des $P_4O_6S_4$ und des P_4S_3 mit wasserfreien Aminen ähnliche Beziehungen zwischen der Struktur der beiden Verbindungen und den erhaltenen Reaktionsprodukten herzustellen, wie dies schon bei der Ammonolyse dieser Verbindungen gelungen ist. Der gleiche Zweck soll auch mit den Umsetzungen von P_4S_3 mit $(CH_3)_3N$ in wasserfreiem flüssigen H_2S verfolgt werden.

A) Die Reaktion des $P_4O_6S_4$ mit primären Aminen

Wie bereits einleitend erwähnt, nehmen die Reaktionen des P_4O_{10} und des P_4S_{10} mit verschiedenen Aminen wegen der von den jeweiligen Autoren gewählten unterschiedlichen Reaktionsbedingungen einen uneinheitlichen Verlauf, so daß keine Rückschlüsse auf den Spaltungsmechanismus der beiden Phophorchalkogenide gezogen werden können. Dagegen werden die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen des $P_4O_6S_4$ mit Methyl- bzw. Äthylamin stets bei so tiefen Temperaturen durchgeführt, daß sich, wie bei der Ammonolyse des $P_4O_6S_4$, aus den isolierten Reaktionsprodukten, sowie aus der pro Mol $P_4O_6S_4$ verbrauchten Aminmenge ein eindeutiges Reaktionsschema aufstellen läßt. Wesentlich für die Aufklärung der Aminolysen ist die Tatsache, daß auch die Umsetzungen von $SPCl_3$ mit den genannten Aminen zu den gleichen Verbindungen führen, so daß ein papierchromatographischer und IR-spektroskopischer Vergleich möglich ist. Wie im folgenden gezeigt wird, kann man die Umsetzungen des $P_4O_6S_4$ mit den erwähnten Aminen ohne weiteres den Ammonolysen von P_4S_{10}, P_4O_{10} und $P_4O_6S_4$ an die Seite stellen und einen entsprechenden Reaktionsmechanismus formulieren.

Kondensiert man auf $P_4O_6S_4$ bei -78° wasserfreies Methyl- oder Äthylamin, so erhält man, wie bei der Reaktion des $P_4O_6S_4$ mit flüssigem NH_3, zunächst eine klare Lösung, aus der sich beim Stehenlassen bei 0° allmählich geringe Mengen eines mikrokristallinen Niederschlages von $(RNH_3)[PO_2S(RNH)]$ ($R = CH_3$, C_2H_5) abscheiden. Obwohl sich dessen Anteile nach

wenigen Stunden nicht mehr vergrößern, wird die Reaktionszeit auf zwei Tage ausgedehnt, um die Umsetzung mit Sicherheit zu beenden. Ohne den gebildeten Niederschlag abzufiltrieren, werden die Amine im Vakuum vorsichtig abgezogen, wobei ein ölig viskoser Rückstand verbleibt. Die Gewichtszunahme zeigt, daß ziemlich genau 12 Mol Amin/Mol $P_4O_6S_4$ verbraucht worden sind.

Bei der Aufarbeitung des im Rückstand enthaltenen Gemisches der verschiedenen Thiophosphorsäurederivate wird zunächst das Thiophosphorsäure-tris-(alkylamid) $SP(RNH)_3$ ($R = CH_3$, C_2H_5) durch Extraktion mit Äther abgetrennt. Die weitere Trennung und Reinigung der ölig zurückbleibenden, nur schwer kristallisierenden Alkylamido-thiophosphate $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ gelingt am besten, wenn man die in den Mischungen aus den entsprechenden wässrigen Aminen und Äthanol gelösten Verbindungen mit dioxanhaltigem Äther fraktioniert fällt. Da die Verbindungen leicht hydrolysieren, muß diese Aufarbeitung bei -10 bis -15° erfolgen.

Die präparative und papierchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches ergibt also, daß bei den Umsetzungen stets die oben erwähnten $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ neben $SP(RNH)_3$ entstehen. In Übereinstimmung mit den umgesetzten Aminmengen müssen sich zwangsläufig zwei Vorgänge nebeneinander abspielen, die durch die folgenden Gleichungen charakterisiert werden:

I) $P_4O_6S_4 + 12\ RNH_2 \longrightarrow SP(RNH)_3 + 3\ (RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$

II) $P_4O_6S_4 + 12\ RNH_2 \longrightarrow 2\ (RNH_3)[POS(RNH)_2] + 2\ (RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$

Da bei allen Versuchen nur ca 3 - 5 % $SP(RNH)_3$ gefunden werden, steht somit die Reaktion gemäß Gleichung II) im Vordergrund, während die Ammonolyse des $P_4O_6S_4$ ausschließlich nach Gleichung I) unter Bildung von $SP(NH_2)_3$ und $(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$ verläuft.

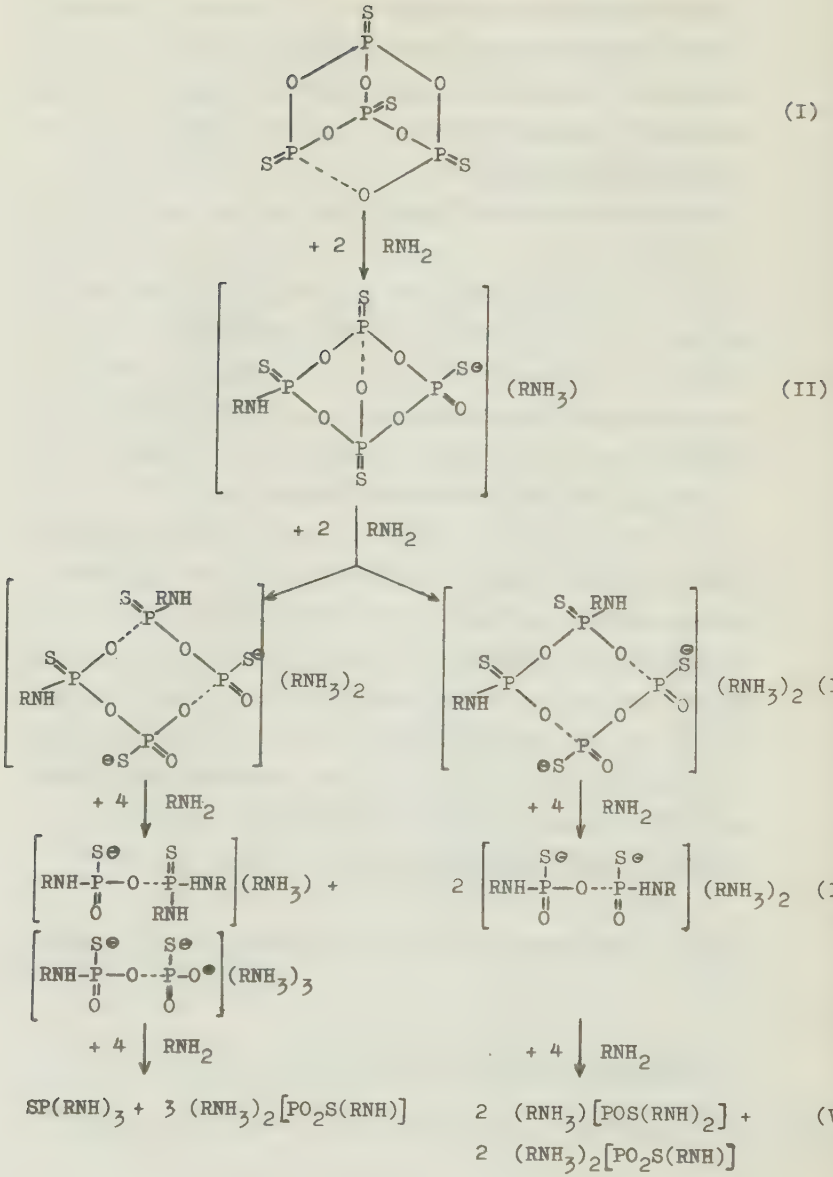
Wie aus dem folgenden Reaktionsmechanismus hervorgeht (siehe Seite 16), verlaufen die Umsetzungen von $P_4O_6S_4$ in flüssigem NH_3 und in wasserfreiem Methyl- bzw. Äthylamin bis zur cyclischen Tetrametaphosphatstufe völlig analog. Im Falle der genannten Amine erfolgt die Spaltung dieses achtgliedrigen Ringsystems, im Gegensatz zum flüssigen NH_3, auf zwei verschiedene Weisen, womit den Reaktionsgleichungen I) und II) Rechnung getragen wird.

Diese Ergebnisse werden, wie bereits erwähnt, vor allem dadurch gestützt, daß sich die aus $P_4O_6S_4$ und den wasserfreien Aminen erhaltenen drei Verbindungen auch auf einem grundsätzlich anderen Wege, nämlich aus $SPCl_3$ mit den genannten Aminen darstellen lassen. Setzt man nämlich diese Verbindung nach Michaelis [23]) mit stöchiometrischen Mengen von wasserfreiem CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$ in ätherischer Lösung um, so erhält man in nahezu quantitativen Ausbeuten die entsprechenden Thiophosphorsäure-triamide:

$$SPCl_3 + 6\ RNH_2 \longrightarrow (RNH)_3PS + 3\ RNH_3Cl \quad (R = CH_3,\ C_2H_5)$$

---

[23]) A.Michaelis, Liebigs Ann.Chem. 326,129 (1903)


(I)
+ 2 RNH2
(RNH3)
(II)
+ 2 RNH2
(RNH3)2
(III)
(RNH3)2
+ 4 RNH2
(RNH3) +
2
(RNH3)2
(IV)
(RNH3)3
+ 4 RNH2
+ 4 RNH2
SP(RNH)3 + 3 (RNH3)2[PO2S(RNH)]
2 (RNH3)[POS(RNH)2] +
2 (RNH3)2[PO2S(RNH)]
(V)

In Analogie zu Versuchen von Falius [24]), der die beiden Ammonium-amido-thiophosphate $NH_4[POS(NH_2)_2]$ und $(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$ durch Umsetzung von $SPCl_3$ mit wässrigem NH_3 zugänglich gemacht hat, lassen sich die entsprechenden Alkylammonium-alkylamido-thiophosphate $RNH_3[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ (R = CH_3, C_2H_5) darstellen, wenn man die gleiche Umsetzung mit wässrigen Aminen bei -15° durchführt:

$$SPCl_3 + 6\ RNH_2 + H_2O \longrightarrow (RNH_3)[POS(RNH)_2] + 3\ RNH_3Cl$$

$$SPCl_3 + 6\ RNH_2 + 2\ H_2O \longrightarrow (RNH_3)_2[PO_2S(RNH)] + 3\ RNH_3Cl \quad (R = CH_3,\ C_2H_5)$$

Die präparative Trennung und Reinigung der so gewonnenen Alkylamido-thiophosphate gelingt nach der gleichen Methode, nach der auch die aus $P_4O_6S_4$ dargestellten identischen Verbindungen erhalten wurden.

---

[24]) H.Falius, Chem.Ber. 98,3270 (1965)

Wie schon erwähnt, läßt sich die Identität der aus $P_4O_6S_4$ bzw. aus $SPCl_3$ dargestellten Thiophosphorsäurederivate papierchromatographisch beweisen. Dazu werden die folgenden drei Substanzgruppen in sieben Flecken nebeneinander auf einem Papierbogen aufgetragen und chromatographiert:

1) das aus $P_4O_6S_4$ und wasserfreiem Methyl- bzw. Äthylamin erhaltene ölige Verbindungsgemisch,

2) die aus diesem Gemisch nach der beschriebenen Methode getrennten drei reinen Verbindungen $SP(RNH)_3$, $(RNH_3)[PQS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ nebeneinander und

3) die aus $SPCl_3$ erhaltenen drei gleichen Verbindungen nebeneinander.

Da die Alkylamido-thiophosphate im sauren Medium besonders leicht hydrolysieren, wird ein alkalisches Laufmittel, bestehend aus Isopropanol, Isobutanol und wässrigem NH_3, verwendet.

Da auf dem Papierchromatogramm gleich weit gewanderte Flekken identischen Verbindungen zugeschrieben werden können, läßt sich eindeutig zeigen, daß die aus $P_4O_6S_4$ und $SPCl_3$ dargestellten Alkylamido-thiophosphorsäurederivate gleich sind. In Tabelle II sind die R_f-Werte der verschiedenen Verbindungen aufgeführt, die jeweils aus $P_4O_6S_4$ und $SPCl_3$ mit CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$ erhalten wurden. Diese Werte weisen im übrigen den gleichen Gang auf, den auch Falius [24]) für die unsubstituierten Amido-thiophosphate und Biberacher [25]) für die schwefelfreien Amidophosphate mit dem gleichen Laufmittel gefunden haben.

---

[25]) R.Biberacher, Z.anorg.allg.Chem. 285, 86 (1956)

Tabelle II

R_f-Werte von $SP(RNH)_3$, $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ (R = CH_3, C_2H_5)

$SP(CH_3NH)_3$ 0,80	$(CH_3NH_3)[POS(CH_3NH)_2]$ 0,73	$(CH_3NH_3)_2[PO_2S(CH_3NH)]$ 0,55
$SP(C_2H_5NH)_3$ 0,85	$(C_2H_5NH_3)[POS(C_2H_5NH)_2]$ 0,74	$(C_2H_5NH_3)_2[PO_2S(C_2H_5NH)]$ 0,59

Zum Vergleich: die von Falius [24]) und Biberacher [25]) gefundenen R_f-Werte

$SP(NH_2)_3$ ——	$(NH_4)[POS(NH_2)_2]$ 0,69	$(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$ 0,51
$OP(NH_2)_3$ 0,56	$[PO_2(NH_2)]^-$ 0,58	$[PO_3(NH_2)]^{2-}$ 0,44

Zusätzlich sind im Papierchromatogramm des aus $P_4O_6S_4$ und Aminen dargestellten Verbindungsgemisches stets noch einige nicht identifizierte, schwache, schlecht getrennte Flecken mit kleinen R_f-Werten zu finden, die wahrscheinlich auf geringe Mengen von Alkylamido-oligo-thiophosphaten zurückzuführen sind. Es ist aber auch möglich, daß in geringem Umfang bereits Kondensation der Amido-thio-monophosphate unter Bildung von P-N-P-Bindungen eintritt, die auch Becke-Goehring und Sambeth [17]) bei den Reaktionsprodukten des P_4O_{10} mit NH_3 beobachteten:

Die Eigenschaften der neu erhaltenen Alkylamido-thiophosphate entsprechen weitgehend denen der unsubstituierten Amidothiophosphate. Die Verbindungen sind an der Luft beständig, aber etwas hygroskopisch. In Wasser lösen sie sich leicht unter ziemlich rasch verlaufender Hydrolyse, wobei schließlich die entsprechenden Orthophosphate entstehen. In den wasserfreien Aminen ist die Diamidoverbindung $RNH_3[POS(RNH)_2]$ leichter löslich als die entsprechende Monoamidoverbindung $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$, so daß letztere bei der Darstellung aus $P_4O_6S_4$ und wasserfreiem Amin teilweise ausfällt. Ganz analog verhalten sich die Löslichkeiten in flüssigem NH_3, doch reichen auch hier die Löslichkeitsunterschiede nicht für eine präparative Trennung aus.

Die Alkylamido-thiophosphate sind thermisch wesentlich unbeständiger als die entsprechenden Amido-thiophosphate. Zwischen 60 - 100° schmelzen sämtliche Verbindungen innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles unter Zersetzung (siehe Tab. III), wobei Amine und H_2S abgegeben werden. Es ist jedoch nicht möglich, aus den Rückständen definierte Verbindungen zu isolieren.

Im IR-Spektrum des $(C_2H_5NH_3)_2[PO_2S(C_2H_5NH)]$ treten bei 1110 (sst) und 1000 (st) cm^{-1} (fest/KBr) zwei Banden auf, die für das $[PO_2S(C_2H_5NH)]^{2-}$-Anion charakteristisch und endständigen P-O-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Tabelle III

Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) der Alkylamido-thiophosphate

	$R = CH_3$	$R = C_2H_5$
$RNH_3[POS(RNH)_2]$	70 - 76°	62 - 66°
$(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$	80 - 85°	53 - 60°
$SP(RNH)_3PS$ x)	105 - 107°	68°

x) unzersetzt schmelzend

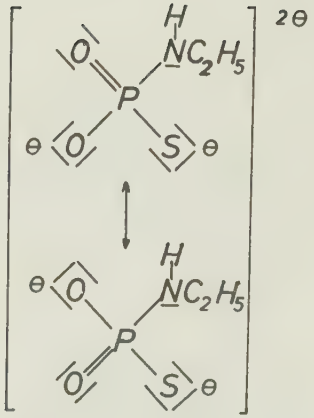
Die Absorption bei 607 (st)cm^{-1} spricht für das Vorliegen einer P-N-Bindung [26], während die langwellige Bande bei 463 (m) cm^{-1} zu einer P-S-Valenzschwingung gehört [26], [27]. Die sehr intensive und breite Absorption bei 796 cm^{-1} ist die NH_3-rocking-Schwingung und beweist damit das Vorliegen eines $[C_2H_5NH_3]^+$-Kations.

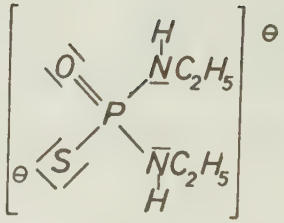
Ein ähnliches Spektrum ergibt das $(C_2H_5NH_3)[POS(NC_2H_5)_2]$ mit dem Unterschied, daß hier im Vergleich zu demjenigen der vorhergehenden Verbindung nur eine sehr starke P-O-Absorption (1110 cm^{-1}; fest/KBr) und dafür zwei starke ν(P-N)-Banden (647, 619 cm^{-1}) auftreten, während die schwache P-S-Absorption bei 485 cm^{-1} liegt. Aus der Lage der Absorptionsfrequenzen geht eindeutig hervor, daß die negativen Ladungen in beiden Fällen am Schwefel lokalisiert sind. Den P-N- bzw. P-S-Bindungen kommt damit praktisch Einfachbindungscharakter zu:

---

[26] E.Steger, Z.anorg.allg.Chem. 310, 114 (1961)

[27] E.Steger und K.Martin, Z.anorg.allg.Chem. 308, 330 (1960)





Im Gegensatz zur Reaktion mit primären aliphatischen Aminen verläuft die Umsetzung des $P_4O_6S_4$ mit wasserfreiem Anilin, die im übrigen erst bei 30 - 40° einsetzt, keineswegs eindeutig, zumal bei dieser Temperatur bereits H_2S-Abspaltung zu beobachten ist. Aus den nach mehrstündiger Reaktionszeit entstehenden Lösungen, aus denen sich kein Niederschlag abscheidet, kann nach Entfernung des überschüssigen Anilins im Hochvakuum und Extraktion mit Äther als einziges definiertes Reaktionsprodukt $SP(C_6H_5NH)_3$ isoliert werden, das den Verbindungen $SP(CH_3NH)_3$ bzw. $SP(C_2H_5NH)_3$ bei den Reaktionen des $P_4O_6S_4$ mit primären aliphatischen Aminen entspricht. Alle Versuche, die in Analogie zu den Alkylamido-thiophosphaten zu erwartenden Arylamido-thiophosphate $(C_6H_5NH_3)[POS(C_6H_5NH)_2]$ bzw. $(C_6H_5NH_3)_2[PO_2S(C_6H_5NH)]$ zu gewinnen, blieben erfolglos.

Das aus $P_4O_6S_4$ erhaltene $SP(C_6H_5NH)_3$ erweist sich als identisch mit der gleichen Verbindung, die Autenrieth und Rudolph [28] schon früher aus $SPCl_3$ und wässrig alkalischem Anilin gemäß

$$SPCl_3 + 3\ C_6H_5NH_2 + 3\ NaOH \longrightarrow SP(C_6H_5NH)_3 + 3\ NaCl + 3\ H_2O$$

erhalten haben, wobei gleichzeitig geringe Mengen von Arylamido-thiophosphat auftreten. Mit wasserfreiem und auch wässrigem Anilin reagiert $SPCl_3$ dagegen nur schlecht.

---

[28] W.Autenrieth und P.Rudolph, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 2112 (1900)

B) Die Reaktion von P_4S_3 mit Aminen

Wie aus Abb. I hervorgeht, besitzt P_4S_3 nach röntgenographischen Untersuchungen [6]) die Struktur eines verzerrten Tetraeders mit drei Phosphoratomen in der Grundfläche wie beim farblosen Phosphor. In die von diesen drei Basisatomen zum vierten Phosphoratom führenden Bindungen sind die drei Schwefelatome mit einem Valenzwinkel von 103° eingebaut. Somit liegen im P_4S_3 insgesamt drei P-S-P- und drei P-P-Bindungen vor. Elektronenbeugungsuntersuchungen [29]) [30]), Ramanspektrum [31]), sowie das P^{31}-Kernresonanzspektrum [32]) bestätigen diese Struktur.

Obgleich der Aufbau des P_4S_3-Moleküls also völlig geklärt ist, hat die theoretische Behandlung der Bindungsverhältnisse noch kaum begonnen. Nach van Wazer [33]) entsprechen die Atomabstände reinen δ-Bindungen ohne wesentlichen π-Bindungsanteil.

---

[29]) O.Hassel und A.Pettersen, Tidsskr.Kjemi, Bergves.Metallurgi 1, 57 (1941)

[30]) P.A.Akišin, N.G.Rambidi und Ju.S.Ezhov, Žurnal neorg.Chim. (russ.) 5, 747 (1960)

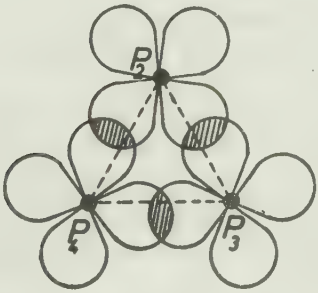
[31]) H.Gerding, J.W.Maarsen und P.C.Nobel, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 76, 757 (1957)

[32]) C.F.Callis, J.R.van Wazer, J.N.Shoolery und W.A.Anderson, J.Amer.Chem.Soc. 79, 2719 (1957)

[33]) J.R.van Wazer, Phosphorus and Its Compounds, Vol. I, S. 297 ff., Interscience Publishers, New York - London 1958

Wegen des kleinen Bindungswinkels von 60° im gespannten P_3-Ring, der auch im P_4-Tetraeder vorkommt, sowie wegen des gleichen P-P-Abstandes kann man die P-P-Bindung im P_4S_3 ebenfalls als "gebogene Bindung" betrachten. Sie entsteht durch Überlappung von den in einer Ebene liegenden 3p-Orbitalen, wobei die maximale Elektronendichte außerhalb der P-P-Verbindungsgeraden liegt (siehe Abb. III) [34] [35].

Abbildung III



Nachdem die Reaktionsweise des P_4S_3 in wasserfreiem flüssigen NH_3 bekannt ist, liegt es nahe, auch das Verhalten des P_4S_3 gegenüber primären, sekundären und tertiären aliphatischen sowie aromatischen wasserfreien Aminen zu untersuchen. Es ist zu erwarten, daß P_4S_3 besonders mit primären aliphatischen Aminen, z. B. CH_3NH_2 oder $C_2H_5NH_2$, in ähnlicher Weise reagiert wie mit flüssigem NH_3, da in diesen Aminen nur ein Wasserstoffatom durch einen aliphatischen Rest ersetzt ist und sie in ihrem chemischen Verhalten dem NH_3 sehr nahestehen.

---

[34]) W.E.Moffit, Trans.Faraday Soc. 44, 987 (1948)

[35]) A.H.Cowley, J.Chem.Educat. 41, 530 (1964)

Wie die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen, ist dies auch tatsächlich der Fall.

Kondensiert man wasserfreies RNH_2 ($R = CH_3, C_2H_5$) bei -78° auf P_4S_3, so erhält man je nach Konzentration orange- bis weinrote Lösungen, die die gleiche Farbe aufweisen wie in flüssigem NH_3. Während nach dem Abdampfen des flüssigen NH_3 eine braunrote Verbindung der definierten Zusammensetzung $P_4S_3 \cdot 4\ NH_3$ auskristallisiert, die man auf Grund von Fällungsreaktionen als salzartig gebaute Ammoniumverbindung $(NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2]$ auffassen kann, erhält man aus den Lösungen von P_4S_3 in den angegebenen Aminen nach dem Abziehen des Lösungsmittels nur braunrote ölige Produkte, aus denen sich das überschüssige Amin selbst im Hochvakuum nicht vollständig entfernen läßt. Bei der Behandlung mit absolutem Äther bei 0° geht das Amin jedoch in Lösung, und es hinterbleiben hellbraunrote, röntgenamorphe Verbindungen der Zusammensetzung $P_4S_3 \cdot 2\ RNH_2$:

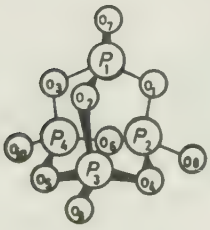
$$P_4S_3 + 2\ RNH_2 \longrightarrow P_4S_3 \cdot 2\ RNH_2 \quad (R = CH_3,\ C_2H_5)$$

Diese können dem entsprechenden NH_3-Addukt $P_4S_3 \cdot 2\ NH_3$ an die Seite gestellt werden, das man aus $(NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2]$ durch Erwärmen auf 100° erhält.

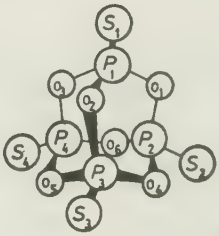
Wie die Verbindung $P_4S_3 \cdot 2\ NH_3 = NH_4[P_4S_3(NH_2)]$ als Ammoniumsalz anzusprechen ist, kann auch den Aminaddukten $P_4S_3 \cdot 2\ RNH_2 = (RNH_3)[P_4S_3(RNH)]$ eine ionische Struktur zugeschrieben werden, da sich die $[P_4S_3(RNH)]^-$-Anionen mit $[Ni(phen)_3]^{2+}$-Kationen in Dimethylformamid als braunrote, feinkristalline Niederschläge der Zusammensetzung $[Ni(phen)_3][P_4S_3(RNH)]_2 \cdot x\ DMF$ ausfällen lassen.

Einen analogen Bau wie P_4S_{10} und P_4O_{10} besitzt auch $P_4O_6S_4$ (siehe Abb. II), bei dem nach Elektronenbeugungsversuchen von Stosick [9]) sämtliche sechs O-Atome in Brückenstellung vorliegen, während die S-Atome exocyclisch an die P-Atome angelagert sind. Diese Strukturauffassung stimmt auch mit dem Ramanspektrum völlig überein [10]). Somit unterscheiden sich P_4O_{10} und $P_4O_6S_4$ nur dadurch, daß sich bei dem gemischten Typ an Stelle der außen gebundenen O-Atome S-Atome befinden.

Abbildung II



P_4O_{10}



$P_4O_6S_4$ 9)

Vor der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen hoffte man durch Solvolysereaktionen Aufschluß über den Bau der durch ihre eigenartige Stöchiometrie auffallenden Phosphorsulfide zu erlangen.

---

9) A.J.Stosick, J.Amer.Chem.Soc. 61, 1130 (1939)

10) H.Gerding und H.van Brederode, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 64, 183 (1945); 67, 677 (1948)

Über die Hydrolyse der genannten Sulfide mit Alkalilaugen liegen zwei Arbeiten von Treadwell und Beeli [2]) und von Pernert und Brown [11]) vor. Neben H_2 und H_2S fanden die Autoren die in Tab. I aufgeführten Phosphorverbindungen. Die Schlüsse, die sie daraus für die Struktur der untersuchten Moleküle zogen, waren allerdings nicht richtig. Dies ist auch nicht überraschend, da bei der alkalischen Hydrolyse sämtliche Bindungen unter mannigfaltigen Disproportionierungsreaktionen gespalten werden. Falius [12]) versuchte diese durch Zusatz von H_2O_2 zu unterbinden, wodurch er verschiedene Phosphorsäuren mit P-P-Bindungen isolieren konnte.

Tabelle I

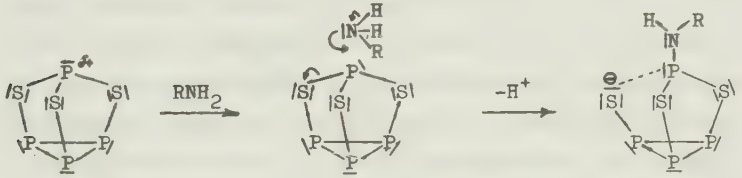
	Treadwell u. Beeli [2])			Pernert u. Brown [11])		
	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}
PH_3 / %	5	3	0	3	0	0
H_3PO_2 / %	15	2	10	38	24	0
H_3PO_3 / %	75	38	10	49	22	0
H_3PO_4 / %	0	57	80	6	51	100

---

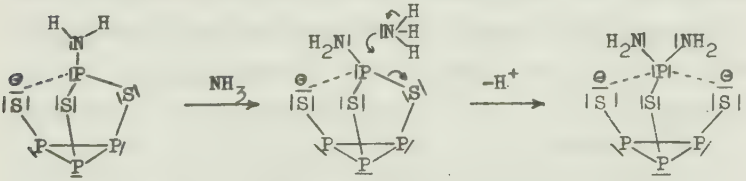
[11]) J.C.Pernert und H.J.Brown, Chem.Engng.News. 27, 2143 (1949)

[12]) H. Falius, Z.anorg.allg.Chem. 326, 79 (1963)

Über die Struktur der $[P_4S_3(RNH)]^-$-Anionen und über den Reaktionsmechanismus ihrer Bildung kann noch nichts Endgültiges gesagt werden. Wahrscheinlich greift NH_3 bzw. RNH_2 mit seinem freien Elektronenpaar nucleophil am Spitzenphosphoratom (Abb. I) an, das durch die Bindung zu drei elektronegativeren S-Atomen stärker positiv aufgeladen ist als die drei Basisphosphoratome mit nur je einer P-S-Bindung. Dabei wird gleichzeitig ein Proton abgespalten und der dadurch am P-Atom bedingte Überschuß an negativer Ladung durch Verschiebung eines Elektronenpaares zum Schwefel und durch Spaltung bzw. starke Lockerung einer P-S-Bindung ausgeglichen:



Analog kann man den nucleophilen Angriff eines zweiten NH_3-Moleküls am $[P_4S_3(NH_2)]^-$ und die Bildung des $[P_4S_3(NH_2)_2]^{2-}$ verstehen:



Die Tatsache, daß farbloser Phosphor in wasserfreiem flüssigen NH_3 unterhalb -33° zwar in geringem Maß löslich ist [36], aber nicht in ähnlicher Weise reagiert wie P_4S_3, stützt den oben angegebenen Mechanismus der nucleophilen Reaktion des NH_3 bzw. der Amine mit dem isolierten Phosphoratom, denn für den Phosphordreiring kann man, wie schon erwähnt, ähnliche Bindungsverhältnisse zwischen den Phosphoratomen annehmen wie für das P_4-Molekül des farblosen Phosphors.

Dagegen kommt es in den tiefroten Lösungen von P_4S_3 in Dimethylamin $(CH_3)_2NH$, dessen nucleophiler Charakter gegenüber NH_3 und den primären aliphatischen Aminen wegen der Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff verstärkt ist, bereits bei -30° zur Bildung von hochmolekularen polymeren Produkten durch Spaltung von P-P-Bindungen. Diese polymeren Verbindungen trüben die vorher klare Lösung und bleiben nach Abdampfen des Dimethylamins als zähe, dunkelbraunrote, nicht kristallisierbare Harze zurück.

Dies steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten des farblosen Phosphors in flüssigem NH_3 bei tiefen Temperaturen gegenüber dem stark nucleophilen NH_2^--Ion, z. B. in Lösungen von KNH_2. [37] [38]. Hierbei treten ebenfalls hauptsächlich Polymerisate des Phosphors auf neben geringen Mengen von Verbindungen, die einer Disproportionierungsreaktion zuzuschreiben sind.

---

[36] P.Royen, Z.anorg.Chem. 235, 324 (1938)

[37] F.W.Bergstrom, J.Phys.Chem. 30,12 (1926)

[38] H.Behrens und H.Hölemann: H.Hölemann, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1964

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 20 bis 120° lassen sich sowohl mit P_4S_3 [39]) als auch mit farblosem Phosphor [40]) und flüssigem NH_3 Reaktionen erzwingen, bei denen die P-Dreiringe gespalten werden. Im ersten Fall entstehen unter diesen Reaktionsbedingungen neben PH_3 polymere Phosphor-Schwefelverbindungen und als Rückstand röntgenamorpher Phosphor, der in flüssigem NH_3 unlöslich ist. Farbloser Phosphor bildet dagegen eine schwarze Verbindung, die aus einem Gemisch von rotem Phosphor und einer P-N-Verbindung ungeklärter Zusammensetzung besteht.

Im Gegensatz zu NH_3, RNH_2 und $(CH_3)_2NH$ ist P_4S_3 in reinem wasserfreien Trimethylamin $(CH_3)_3N$ unlöslich. Offensichtlich beruht dies auf der vollständigen Substitution aller Wasserstoffatome durch Methylgruppen, wodurch die Bildung von NR_2-Gruppen am P_4S_3 verhindert wird. Mit dem sehr schwach nucleophilen Anilin reagiert P_4S_3 erst bei ca. 100° unter Zersetzung und H_2S-Entwicklung.

Gegenüber $NH_4[P_4S_3(NH_2)]$, das erst beim Erhitzen im Hochvakuum auf 150 - 180° unter überwiegender Rückbildung von P_4S_3 (ca. 60 %) zersetzt wird, zeigen die entsprechenden Aminverbindungen abnehmende thermische Beständigkeit. Bereits bei 60 - 80° entstehen aus letzteren unter Abgabe von RNH_2 und H_2S tieforange bis rotbraune Gemische mehrerer Verbindungen, aus denen sich durch Extraktion mit CS_2 5 - 8 % des ursprünglich eingesetzten P_4S_3 zurückgewinnen lassen.

---

[39]) H.Behrens und L.Huber, unveröffentlichte Ergebnisse

[40]) A.Stock und O.Johannsen, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1593 (1908)

Behandelt man diese Reaktionsgemische mit den verflüssigten Aminen, erhitzt anschließend auf 80° im Hochvakuum und wiederholt die beiden Vorgänge mehrere Male, so bilden sich die tieforange gefärbten Verbindungen $P_4S_2NCH_3$ und $P_4S_2NC_2H_5$, die sich vom P_4S_3 durch Ersatz eines S-Atoms durch NCH_3- bzw. NC_2H_5- Gruppen ableiten:

$$RNH_3[P_4S_3(RNH)] \longrightarrow P_4S_2NR + RNH_2 + H_2S \quad (R = CH_3, C_2H_5)$$

Wieweit in den Verbindungen $P_4S_2NCH_3$ bzw. $P_4S_2NC_2H_5$ der gleiche Bautyp wie beim P_4S_3 vorliegt, muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben, die allerdings dadurch erschwert werden, daß die anfallenden Produkte röntgenamorph sind.

Erhitzt man die Verbindungen $RNH_3[P_4S_3(RNH)]$ auf über 80°, so sintern sie unter Abspaltung von H_2S und RNH_2 zu schwarzroten polymeren Produkten zusammen.

Während es möglich ist, im P_4S_3 sämtliche S-Atome durch NH-Gruppen unter Bildung von $P_4(NH)_3$ zu ersetzen, ist die Darstellung von $P_4(NR)_3$ bisher ebensowenig gelungen wie die der Zwischenstufe $P_4S(NR)_2$.

Abschließend sei noch erwähnt, daß auch Realgar As_4S_4 ein ähnliches chemisches Verhalten gegenüber flüssigem NH_3 und Methylamin zeigt, wie P_4S_3 [41]). So konnten sowohl ein NH_3-Addukt $As_4S_4 \cdot 4\ NH_3$, dessen ionischer Bau allerdings nicht nachgewiesen wurde, als auch die Verbindungen As_4S_3NH und $As_4S_3NCH_3$ dargestellt werden.

---

[41]) K.Sommer und M.Becke-Goehring, Z.anorg.allg.Chem. 399, 182 (1965)

C) Die Reaktion des P_4S_3 mit $(CH_3)_3N$ in flüssigem H_2S

Nachdem die Reaktion des P_4S_3 mit flüssigem NH_3 oder primären aliphatischen Aminen unter Bildung von Ammonium- bzw. Alkylammoniumsalzen des Typs $(NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2]$ bzw. $RNH_3[P_4S_3(RNH)]$ verläuft, wobei die Baueinheit des P_4S_3 erhalten bleibt, wird bei der Umsetzung dieses Sulfids mit $(CH_3)_3N$ in wasserfreiem flüssigen H_2S die P_4S_3-Käfigstruktur zerstört.

Wasserfreies flüssiges H_2S wurde von Jander [42], [43] in die Reihe der nichtwässrigen, aber wasserähnlichen Lösungsmittel eingeordnet, nachdem es sich durch eine gewisse Eigendissoziation auszeichnet,

$$2\ H_2S \rightleftharpoons H_3S^+ + SH^- ,$$

die derjenigen des Wassers,

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- ,$$

an die Seite gestellt werden kann.

Obwohl die Dissoziationskonstante des verflüssigten H_2S bisher nicht bestimmt wurde, deutet der kleine Wert der spezifischen Leitfähigkeit von $3{,}7.10^{-11}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ bei -78° [44] gegenüber $5{,}5.10^{-8}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ von H_2O bei 25° darauf hin, daß

---

[42] G.Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1949

[43] G.Jander und H.Schmidt, Wiener Chemiker Ztg. 46, 49 (1943)

auch die Dissoziationskonstante des flüssigen H_2S wesentlich kleiner ist als diejenige des H_2O, die bei 25° $K_w = 1{,}02.10^{-14}$ beträgt.

Das Lösevermögen des flüssigen H_2S für Stoffe mit typischem Ionengitter ist im Gegensatz zu H_2O sehr schlecht, was auf den kleinen Wert der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 10{,}2$ bei -61° und das große Molvolumen von 39,5 bei -60° zurückzuführen ist. Ebenso sind alle anorganischen Sulfide, sogar das in H_2O und in flüssigem NH_3 sehr leicht lösliche NH_4HS, schwerlöslich in flüssigem H_2S. Dagegen lösen sich viele organische Verbindungen gut, darunter auch Salze mit großvolumigen Kationen, wie z.B. die Alkylammoniumhalogenide. Diese Lösungen erteilen dem flüssigen H_2S eine beträchtliche Leitfähigkeit, was auf eine Dissoziation der Salze schließen läßt.

Nachdem man nun für das flüssige H_2S ein ähnliches Dissoziationsschema wie für das Wasser aufstellen kann, erscheint es einleuchtend, alle Stoffe, die Protonen abspalten und damit die Konzentration der lösungsmitteleigenen H_3S^+-Ionen erhöhen, wie HCl, H_2SO_4 und CH_3CSSH, als Säuren zu bezeichnen. Als Basen sind dann alle Stoffe anzusprechen, die Protonenacceptoreigenschaften haben wie Pyridin, Nicotin und besonders die tertiären aliphatischen Amine (z.B. $(CH_3)_3N$), die die Konzentration der HS^--Ionen erhöhen. Abgesehen von der Tatsache, daß die Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen von tertiären aliphatischen Aminen in flüssigem H_2S bei zu-

---

44) S.D.Satwalekar, L.W.Butler und J.A.Wilkinson, J.Amer.Chem.Soc. 52, 3045 (1930)

nehmender Verdünnung abnimmt, ein Gang, der den wässrigen Elektrolytlösungen entgegengesetzt ist und dessen Ursachen noch nicht genau bekannt sind (siehe dazu [42], S. 88 ff.), wird in erster Näherung eine dem wässrigen System entsprechende Dissoziation formuliert:

$$(CH_3)_3N + H_2S \longrightarrow (CH_3)_3NH^+ + SH^-$$

Während alle Phosphorsulfide in reinem flüssigen H_2S völlig unlöslich sind, löst sich P_4S_3 bei Zugabe von $(CH_3)_3N$ mit zitronengelber Farbe auf, wenn man die Komponenten im Einschlußrohr auf -20° langsam erwärmt. Läßt man die Lösung bei dieser Temperatur stehen, so scheiden sich nach ca. vier Wochen unter Entfärbung derselben farblose Kristalle ab, die stets mit nicht umgesetztem P_4S_3 verunreinigt sind. Bei Steigerung der Temperatur auf 0° verkürzt sich die Reaktionszeit auf drei bis vier Tage.

Entscheidend ist hierbei, daß das Molverhältnis $(CH_3)_3N : P_4S_3 = 2 : 1$ nicht überschritten wird, d.h., daß das Amin keinesfalls in größerer Konzentration vorliegt, da die Reaktion sonst einen grundsätzlich anderen Verlauf nimmt und die vorher erwähnte farblose Verbindung nicht auskristallisiert.

Die bei dieser Reaktion primär gebildete zitronengelbe Lösung läßt sich mit den entsprechenden Lösungen des P_4S_3 in flüssigem NH_3 oder primären aliphatischen Aminen vergleichen, da man die Bildung ähnlicher Additionsverbindungen annehmen kann. Aus der bei -20° in einem Zweischenkeleinschlußrohr (siehe experimenteller Teil, S.60) von ungelöstem P_4S_3 abdekantierten gelben Lösung kristallisiert beim

Abkühlen auf -60 bis -80° bei Anwesenheit von Impfkristallen ein Teil des P_4S_3 in reiner Form wieder aus, das nach dem Waschen mit flüssigem H_2S kein Amin mehr enthält. Dies gelingt aber nur, wenn die durch Entfärbung sich anzeigende Sekundärreaktion noch nicht zu weit fortgeschritten ist.

Die Additionsverbindung $P_4S_3 . n[(CH_3)_3NH]SH$ ist also bei tiefen Temperaturen in flüssigem H_2S schwerlöslich. Da sie in festem Zustand instabil ist, zerfällt sie wieder in ihre Komponenten. Danach kann man das folgende temperaturabhängige Gleichgewicht formulieren:

$$P_4S_3 + n\,[(CH_3)_3NH]SH \underset{-60 \text{ b. } -80^\circ}{\overset{-20^\circ}{\rightleftharpoons}} P_4S_3 \cdot n[(CH_3)_3NH]SH \qquad (n \approx 2)$$

Versuche, die Additionsverbindung zu isolieren, um das Verhältnis P_4S_3 : $[(CH_3)_3NH]SH$ zu bestimmen, führten nur teilweise zum Erfolg. Dampft man bei -60° das H_2S aus der gelben Lösung ab und vermeidet dabei die Kristallisation von P_4S_3, so hinterbleibt ein ölig gelber Rückstand. Aus der Gewichtszunahme kann man entnehmen, daß ca. 2 Mol $[(CH_3)_3NH]SH$ pro Mol P_4S_3 angelagert sind, und daß zusätzlich noch H_2S, das zu den SH^--Anionen Wasserstoffbrücken auszubilden vermag [45], gebunden ist. Bei geringer Temperaturerhöhung im Vakuum gibt dieses viskose Öl sehr leicht H_2S und bei 0° auch $(CH_3)_3N$ ab, so daß man schließlich P_4S_3 neben einem undefinierten Zersetzungsprodukt erhält. Die Isolierung

---

[45]) D.H.McDaniel und W.G.Evans, Inorg.Chem. [Washington] 5, 2180 (1966)

G) Die Darstellung von $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ aus P_4S_3 und $(CH_3)_3N$ in flüssigem H_2S

In ein Einschlußrohr destilliert man auf 2,2 g (0,01 Mol) P_4S_3 bei -80° ca. 20 ml flüssiges H_2S, friert mit flüssigem Stickstoff ein und kondensiert anschließend noch 1,18 g ≙ 1,76 ml (0,02 Mol) $(CH_3)_3N$ auf, dessen Menge man vorher in einem graduierten Meßröhrchen bestimmt hat. Nach dem Abschmelzen des Einschlußrohres taut man die Mischung langsam auf und erwärmt auf -20°, wobei sich der größte Teil des P_4S_3 mit zitronengelber Farbe löst.

Diese Lösung entfärbt sich bei -20° innerhalb einiger Tage, wobei intermediär eine Trennung in zwei nicht mischbare flüssige Phasen eintritt. Nach ca. 4 - 5 Wochen scheidet sich unter Entfärbung der Lösung eine kristalline Verbindung aus. Die Reaktion verkürzt sich auf 4 - 5 Tage, wenn man bei 0° arbeitet.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei 60° wäscht man das Reaktionsgemisch auf einer Fritte mehrmals mit flüssigem H_2S, um lösliche Phosphorverbindungen und eventuell überschüssiges $[(CH_3)_3NH]SH$ zu entfernen. Die auf der Fritte zurückbleibenden Kristalle werden pulverisiert und das nicht umgesetzte P_4S_3 mit völlig wasserfreiem CS_2 extrahiert. Die nun erhaltene feinkristalline farblose Verbindung erweist sich als analysenreines $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$.

$[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ (376,58)

Ber.	P 16,45	S 51,09	C 19,14	H 5,89	N 7,44
Gef.	P 16,56	S 50,79	C 19,20	H 5,81	N 7,64

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Phosphors im $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ wird eine genau eingewogene Menge der Verbindung in 50 ml H_2O bei Raumtemperatur unter O_2-Ausschluß hydrolysiert. Das entwickelte H_2S wird innerhalb von 24 Stdn. im Vakuum bei Raumtemperatur mehrmals abgepumpt. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl wird abermals evakuiert und die Lösung schließlich solange gekocht, bis kein H_2S mehr entweicht. Zur jodometrischen Titration wird die erhaltene Lösung durch Zugabe von NaOH weitgehend neutralisiert (p_H 5 bis 6) und das Phosphit mit überschüssiger n/10 J_2-Lösung nach Zugabe von ca. 5 ml wässrigem NH_3 (n) zu Phosphat oxydiert. Das nicht verbrauchte J_2 wird im sauren Medium mit n/10 $S_2O_3^{2-}$ zurücktitriert. Die Ergebnisse von drei Analysen sind in Tab. VII zusammengefaßt.

Tabelle VII

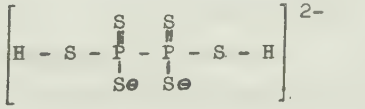
Oxydationsstufenbestimmung des Phosphors im $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$

Versuch Nr.	1	2	3
Einwaage mg $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$	238,4	202,8	189,8
Verbrauch ml n/10 J_2	12,35	10,65	9,90
entspr. mval P(IV) ⟶ P(V)	1,235	1,065	0,990
aus Einwaage ber. mval P(IV)⟶ P(V)	1,266	1,077	1,008

definierter Zwischenstufen war indessen nicht möglich.

Die bereits erwähnte farblose kristalline Verbindung, die nach langen Reaktionszeiten aus P_4S_3 und $(CH_3)_3N$ in flüssigem H_2S entsteht, enthält nach gründlicher Extraktion mit flüssigem H_2S und CS_2 $[(CH_3)_3NH]^+$: P : S im Verhältnis 1 : 1 : 3. Auf Grund ihres IR- und Ramanspektrums erweist sie sich eindeutig als Bis(trimethylammonium-)dihydrogen-hexathio-diphosphat(+IV) $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$.

Nach der Zahl der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{3d} für das $[S_3P\text{-}PS_3]^{4-}$-Anion ergeben sich fünf Valenzschwingungen der Rassen $\Gamma_{Schw.} = 2\,A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$. Die zum Inversionszentrum ungeraden Schwingungen sind IR-aktiv ($A_{2u} + E_u$), die geraden Schwingungen sind Raman-aktiv ($2\,A_{1g} + E_g$). Da das Spektrum des Hexathio-diphosphat(+IV)-anions im Bereich endständiger SH-Valenzschwingungen zwei schwache Banden zeigt (2575 und 2567 cm^{-1}), ist die D_{3d}-Symmetrie gestört. Dennoch ist die P-P-Schwingung IR-inaktiv und erscheint im Ramaneffekt als polarisierte Schwingung sehr intensiv bei 373 cm^{-1} (A_{1g}). Die sehr starken Absorptionen bei 644 und 558 cm^{-1} weisen auf eine entartete und eine zum Inversionzentrum ungerade symmetrische (A_{2u}) P-S-Valenzschwingung hin. Damit kommt dem Anion eindeutig folgende Struktur zu:



Auf Grund dieser Anschauungen besitzt der Phosphor im $[H_2P_2S_6]^{2-}$-Anion, wie in der Diphosphorsäure(+IV) $H_4P_2O_6$, die Oxydationszahl +IV, womit erstmalig ein Thiophosphat mit vierwertigem Phosphor dargestellt werden konnte. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil bisher sauerstofffreie Thiophosphate nur in der Oxydationsstufe + V mit Sicherheit bekannt waren $[PS_4^{3-}$ [46]) bzw. $[PS_3]_n^-$ [47])].

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Phosphors im $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ wird die Verbindung unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur mit H_2O hydrolysiert und das entwickelte H_2S im Vakuum abgepumpt. Nach dem Ansäuern und Vertreiben des restlichen H_2S durch längeres Kochen der Lösung kann man durch jodometrische Titration des HPO_3^{2-} nach Schwicker [48]) zeigen, daß diese HPO_3^{2-} und PO_4^{3-} im Verhältnis 1 : 1 enthält.

Dies steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten des $P_2O_6^{4-}$-Anions, das im sauren Bereich ebenfalls in Phosphor(+III) und Phosphor(+V) disproportioniert.

Als Zwischenprodukt der Hydrolyse läßt sich das $[PO_3S]^{3-}$-Anion nachweisen, das als schwerlösliches $NaBa[PO_3S].8\,H_2O$ ausgefällt wird. Diese Verbindung ist, wie aus analytischen

---

x) Für die Aufnahme des Ramanspektrums danken wir Herrn Dr. W.Sawodny, T.H.Stuttgart.

46) z.B. E.Glatzel, Z.anorg.Chem. 44, 65 (1905)

47) E.Thilo und G.Ladwig, Mber.dtsch.Akad.Wiss. Berlin 4, 720 (1962)

48) A.Schwicker, Z.analyt.Chem. 78, 103 (1929)

und IR-spektroskopischen Daten hervorgeht, identisch mit der gleichen Verbindung, die Klement auf einem anderen Wege dargestellt hat [49]. Bemerkenswerterweise wird die P-P-Bindung im $[H_2P_2S_6]^{2-}$ bereits gespalten, bevor die Hydrolyse zu völlig schwefelfreien Phosphorsäuren geführt hat, was mit der besonderen Stabilität des $[PO_3S]^{3-}$-Anions zusammenhängt. Auch das erst kürzlich dargestellte $[HPO_2S]^{2-}$ wird als relativ beständig beschrieben [50]. Auf Grund dieser Tatsachen wird für die Hydrolyse des $[H_2P_2S_6]^{2-}$ das folgende Reaktionsschema vorgeschlagen:

I) $[H_2P_2S_6]^{2-} + 4\ H_2O \longrightarrow [P_2O_4S_2]^{4-} + 2H^+ + 4\ H_2S$

II) $[P_2O_4S_2]^{4-} + H_2O \longrightarrow [HPO_2S]^{2-} + [PO_3S]^{3-} + H^+$

III) $[HPO_2S]^{2-} + H_2O \longrightarrow HPO_3^{2-} + H_2S$

IV) $[PO_3S]^{3-} + H_2O \longrightarrow PO_4^{3-} + H_2S$

I + II + III + IV)

$$[H_2P_2S_6]^{2-} + 7\ H_2O \longrightarrow HPO_3^{2-} + PO_4^{3-} + 3\ H^+ + 6\ H_2S$$

---

[49]) R.Klement, Z.anorg.Chem. 253, 237 (1947)

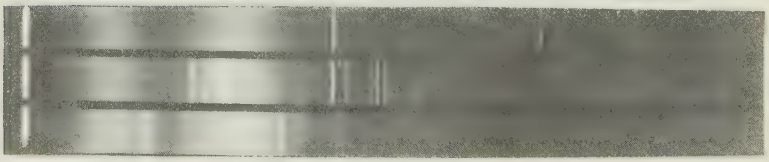
[50]) F.H.Pollard, G.Nickless und J.D.Murray, Nature 209, 396 (1966)

Über den Mechanismus der Bildung des $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ aus P_4S_3 und $[(CH_3)_3NH]SH$ kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden, da die Natur der außerdem entstehenden, in flüssigem H_2S löslichen Phosphorverbindungen bisher noch nicht geklärt werden konnte. Da der Phosphor im $[H_2P_2S_6]^{2-}$ die Oxydationsstufe +IV, in der Ausgangsverbindung P_4S_3 dagegen die mittlere Oxydationszahl +1,5 besitzt, findet mit Sicherheit eine Disproportionierung statt, wobei der Phosphor in den noch unbekannten Verbindungen in niedrigen Oxydationsstufen auftreten muß.

Zum Beweis, daß die Verbindung kein P_4S_3 mehr enthält, wurden Guinier-Aufnahmen von Si-Pulver als Eichsubstanz, P_4S_3 und $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ angefertigt, (siehe Abb. IV). Zur Charakterisierung der Verbindung wurden die d-Werte (Netzebenenabstände) aus den gemessenen Glanzwinkeln ϑ mit Hilfe der Braggschen Gleichung $\lambda_{Cu_{K_\alpha}} = 2d.\sin\vartheta$ berechnet [x]) (Tab. IV).

Abbildung IV

Guinier-Aufnahmen



I) Si II) P_4S_3 III) $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$

---

[x]) Für die Guinier-Aufnahmen danken wir Herrn Dr. G.Thiele.

Tabelle IV

d-Werte von $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$

Linie Nr.	d / Å	geschätzte Intensität	Linie Nr.	d / Å	geschätzte Intensität
1	7,893	st	15	3,262	schw
2	7,468	st	16	3,171	schw
3	5,809	st	17	3,110	m
4	5,375	schw	18	3,044	m
5	5,092	schw	19	2,942	schw
6	4,818	schw	20	2,864	m
7	4,427	st	21	2,725	schw
8	4,227	schw	22	2,684	schw
9	3,966	schw	23	2,623	schw
10	3,748	st	24	2,553	schw
11	3,537	schw	25	2,438	schw
12	3,504	schw	26	2,390	schw
13	3,461	schw	27	2,338	schw
14	3,281	schw			

st = stark, m = mittelstark, schw = schwach

$[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ ist nur bei Raumtemperatur thermisch stabil. Bereits bei 50° beginnt die Verbindung unter Gelbfärbung zu sintern, bei 100° tritt Zersetzung unter H_2S-Entwicklung ein. Schließlich erhält man bei ca. 170° eine klare gelbe Schmelze, die beim Abkühlen wieder glasig amorph erstarrt.

Beim Lösen in Acetonitril bzw. absolutem Äthanol zersetzt sich die Verbindung langsam. In unpolaren organischen Lösungsmitteln ist sie völlig unlöslich, ebenfalls in wasserfreiem $(CH_3)_3N$ und in CS_2.

Löst man $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ in überschüssigem $(CH_3)_3N$ in flüssigem H_2S bei 0° langsam auf und versucht auf diese Weise die Protonen am Schwefel durch $[(CH_3)_3NH]^+$-Kationen zu ersetzen, so erhält man nach dem Abdampfen des H_2S nur Zersetzungsprodukte noch ungeklärter Zusammensetzung. Das IR-Spektrum zeigt P-S-Valenzschwingungen verschiedenster Frequenzen.

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Arbeitsmethodik und Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Umsetzungen der Phosphorsulfide $P_4O_6S_4$ und P_4S_3 in wasserfreien verflüssigten Aminen sowie in flüssigem H_2S werden unterhalb der Siedepunkte dieser Lösungsmittel (CH_3NH_2 bei -6°; $C_2H_5NH_2$ bei $+16^\circ$; H_2S bei $-60{,}7^\circ$) in den auch für flüssiges NH_3 verwendeten Apparaturen vorgenommen. Reaktionen bei höheren Temperaturen unter Druck (bis 0°) lassen sich in starkwandigen Einschlußrohren durchführen. Da die dargestellten Verbindungen sehr leicht hydrolysieren, müssen die Umsetzungen und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt werden.

Die sowohl als Lösungsmittel wie auch als Reaktionspartner fungierenden primären aliphatischen Amine werden über festes KOH und CaO geleitet und auf diese Weise von Spuren H_2O befreit. Zur Entfernung von allen protonenaktiven Verunreinigungen (H_2O, NH_3, CH_3NH_2 und $(CH_3)_2NH$) wird das für einige Umsetzungen benötigte $(CH_3)_3N$ mit $LiAlH_4$ versetzt und nach Beendigung der H_2-Entwicklung abdestilliert.

$P_4O_6S_4$ wird nach Thorpe und Tutton [51]) durch Anlagerung von elemetarem Schwefel an P_4O_6 dargestellt, das durch Verbrennung von farblosem Phosphor unter genau definierten Bedingungen (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung usw.) erhalten wird [52]). Nach mehrmaligem Umdestillieren wird das reine Oxid in Proben von maximal 3 - 5g (Explosionsgefahr!) mit der entsprechenden Menge Schwefel in starkwandigen Einschlußrohren bei 160° zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Rohprodukt reinigt man durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum bei 130°.

$P_4O_6S_4$ (348,15)

Ber. P 35,95 S 36,84

Gef. P 35,41 S 37,02

P_4S_3 erhält man nach Stock [53]) durch Zusammenschmelzen von rotem Phosphor mit Schwefel im Molverhältnis 4 : 3. Die beigemengten höheren Phosphorsulfide werden durch Erhitzen mit Wasserdampf zerstört. Anschließend löst man das zurückbleibende P_4S_3 in CS_2, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert das Rohsulfid aus Benzol um.

P_4S_3 (220,09) Schmp. 171°

Ber. P 56,30 S 43,70

Gef. P 56,21 S 43,75

---

[51]) T.E.Thorpe und A.E.H.Tutton, J.Chem.Soc. [London], 49, 833 (1886); 57, 545 (1890); 59, 1023 (1891)

[52]) L.Wolf und H.Schmager, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 779 (1929)

[53]) A.Stock, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 150 (1910)

H_2S läßt sich sehr gut in einer von Zimmermann [54]) entwickelten Apparatur aus Schwefeldampf und H_2 mit Hilfe eines MoS_2- Trägerkatalysators bei 380° darstellen. Das mit quantitativer Ausbeute entstehende Gas wird über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet und bei -78° in einer Falle verflüssigt. Zur Aufbewahrung kondensiert man das H_2S in dickwandige Einschlußrohre.

Sehr reines H_2S erhält man auch, wenn man 30 - 40 %ige Phosphorsäure (p.a.) in eine konzentrierte wässrige Lösung von Na_2S tropft und das Gas in der oben angegebenen Weise trocknet [55]).

Zur Analyse werden die Substanzen unter N_2 in Glasampullen mit dünnem Boden eingeschmolzen, ausgewogen und zusammen mit 10 - 20 ml rauchender HNO_3 in ein starkwandiges Einschlußrohr eingeschmolzen. Nach Zertrümmerung des Wägeröhrchens erhitzt man auf 120°, bis nach ca. 24 Stunden der Aufschluß beendet ist. Die Nickel-phenanthrolinkomplexe, die auf diese Weise nur unvollständig zerstört werden, müssen in der Parr-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen werden.

Die Bestimmung des Phosphors erfolgt teils als $Mg_2P_2O_7$, teils als Trioxychinolinium-dodekamolybdatophosphat $[C_9H_7ON.H]_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ [56]), diejenige des Stickstoffs nach Kjeldahl oder Dumas. Der Schwefel wird als $BaSO_4$ ausgewogen, wobei man wegen der Anwesenheit von Phosphor nach der Vorschrift von Beeli [57]) verfährt. Das Nickel in den Fällungsprodukten wird als Nickel-diacetyldioxim bestimmt.

---

54) K.Th.Zimmermann, Angew.Chem. 74, 151 (1962)

55) F.Feher, K.Naused und H.Weber, Z.anorg.allg.Chem. 290, 303 (1957)

56) K.Scharrer, Biochem.Z. 261, 444 (1933)

57) C.Beeli, Helv.chim.Acta 18, 1172 (1935)

B) Die Reaktion von $P_4O_6S_4$ mit primären aliphatischen Aminen

Die Umsetzungen von $P_4O_6S_4$ mit primären aliphatischen Aminen RNH_2 (R = CH_3, C_2H_5) werden bei 0° im Einschlußrohr nach der bereits beschriebenen Methode durchgeführt. Nach dem Abschmelzen der Rohre wird zunächst auf -30° erwärmt, wobei klare farblose Lösungen erhalten werden. Beim anschließenden Erwärmen auf 0° scheiden sich aus diesen Lösungen geringe Mengen feiner Niederschläge von $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ ab. Nach zwei Tagen werden die Amine im Hochvakuum abgedampft und aus den farblosen, zäh viskosen Rückständen durch Behandlung mit viel absolutem Äther die entsprechenden Thiophosphorsäure-triamide $SP(RNH)_3$ in geringen Mengen isoliert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther erhält man die Verbindungen analysenrein.

$SP(CH_3NH)_3$ (153,19) Schmp. 107,5°

Ber.	P 20,23	S 20,93	C 23,53	H 7,90	N 27,43
Gef.	P 20,03	S 20,79	C 23,18	H 7,94	N 27,40

$SP(C_2H_5NH)_3$ (195,27) Schmp. 68°

Ber.	P 15,86	S 16,42	C 36,91	H 9,29	N 21,52
Gef.	P 15,51	S 17,05	C 36,55	H 9,76	N 21,50

Die bei den jeweiligen Versuchen isolierten Ausbeuten an $SP(RNH)_3$, bezogen auf das eingesetzte $P_4O_6S_4$, sind in Tab. V wiedergegeben.

Tabelle V

Versuch Nr.	Eingesetzte $P_4O_6S_4$ g	Ausbeuten mg	%	
1	0,953	48,4	2,89	$SP(CH_3NH)_3$
2	0,820	60,6	4,20	$SP(CH_3NH)_3$
3	1,021	86,1	3,76	$SP(C_2H_5NH)_3$
4	0,796	79,9	4,83	$SP(C_2H_5NH)_3$

Der nach der Extraktion des $SP(RNH)_3$ erhaltene, in Äther unlösliche Rückstand wird zur weiteren Aufarbeitung in dem entsprechenden 50 %igen wässrigen Amin bei -15° gelöst und mit der achtfachen Menge vorgekühlten Äthanols versetzt. Bei Zugabe von dioxanhaltigem Äther fällt zunächst das Amidothiophosphat $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ aus, das abfiltriert wird. Anschließend wird zum Filtrat ein doppelter Ätherüberschuß gegeben und so das Diamidophosphat $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ abgeschieden.

Zur Reinigung dieser beiden Verbindungen werden sie nochmals in der Amin-Äthanolmischung (1 : 8) gelöst und anschließend mit Äther gefällt. Um zu verhindern, daß die Verbindungen ölig anfallen, wird die Kristallisation durch Zugeben von Impfkristallen oder durch kurzzeitiges, starkes Abkühlen gefördert.

$(CH_3NH_3)[POS(CH_3NH)_2]$ (171,20) Schmp. 75 - 80°

Ber. P 18,09 S 18,73 C 21,05 H 8,24 N 24,54

Gef. P 18,21 S 18,50 C 20,71 H 7,80 N 24,51

$(CH_3NH_3)_2[PO_2S(CH_3NH)]$ (189,22) Schmp. 80 - 85°

Ber.	P 16,37	S 16,94	C 19,05	H 8,52	N 22,21
Gef.	P 16,25	S 17,02	C 19,27	H 8,19	N 22,20

$(C_2H_5NH_3)[POS(C_2H_5NH)_2]$ (213,28) Schmp. 62 - 66°

Ber.	P 14,52	S 15,03	C 33,79	H 9,45	N 19,70
Gef.	P 14,40	S 15,18	C 33,59	H 9,81	N 19,59

$(C_2H_5NH_3)_2[PO_2S(C_2H_5NH)]$ (231,30) Schmp. 53 - 60°

Ber.	P 13,39	S 13,86	C 31,16	H 9,59	N 18,17
Gef.	P 13,25	S 13,57	C 30,90	H 9,97	N 18,24

Zur Bestimmung der bei den Reaktionen verbrauchten Mengen an CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$ wird eine genau eingewogene Menge $P_4O_6S_4$ bei 0° 2 Tage zur Umsetzung gebracht, das überschüssige Amin im Hochvakuum entfernt und die Gewichtszunahme ermittelt.

a) $P_4O_6S_4$ + CH_3NH_2

Einwaage $P_4O_6S_4$: 1,256 g

Gewichtszunahme: 1,380 g entspr. 12,3 Mol CH_3NH_2/Mol $P_4O_6S_4$

(theor. 12 Mol " ")

b) $P_4O_6S_4$ + $C_2H_5NH_2$

Einwaage $P_4O_6S_4$: 0,972 g

Gewichtszunahme: 1,590 g entspr. 12,5 Mol $C_2H_5NH_2$/Mol $P_4O_6S_4$

(theor. 12 Mol " ")

Die Eigenschaften der Alkylamidothiophosphate entsprechen weitgehend denen der unsubstituierten Amidothiophosphate. Die Verbindungen sind an der Luft beständig, aber etwas hygroskopisch. In Wasser, Säuren und Laugen lösen sie sich leicht unter Hydrolyse. In flüss. NH_3 und wasserfreien Aminen lösen sich die Verbindungen dagegen unzersetzt, wobei die Typen $RNH_3[POS(RNH)]_2$ leichter löslich sind als $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$. Die Verbindungen schmelzen innerhalb der oben angegebenen Intervalle unter Zersetzung und spalten dabei Amin und H_2S ab, ohne daß es möglich ist, definierte Abbauprodukte zu erhalten.

C) Die Darstellung von $SP(RNH)_3$, $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ aus $SPCl_3$ (R = CH_3, C_2H_5)

Zur Darstellung von $SP(RNH)_3$ werden die ätherischen Lösungen von $SPCl_3$ und RNH_2 im Molverhältnis 1 : 6 bei 0° vereinigt. Zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten Alkylammoniumchlorids wird mit H_2O versetzt und die Schichten getrennt. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels $SP(RNH)_3$ als öliger Rückstand, der rasch kristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther erhält man farblose monokline Kristalle.

Schmp., Mischschmp. und Analyse beweisen die Identität mit den aus $P_4O_6S_4$ dargestellten Verbindungen.

$SP(CH_3NH)_3$

Ber.	P 20,23	S 20,93	C 23,53	H 7,90	N 27,43
Gef.	P 20,31	S 20,90	C 23,26	H 7,62	N 27,29

$SP(C_2H_5NH)_3$

Ber.	P 15,86	S 16,42	C 36,91	H 9,29	N 21,52
Gef.	P 15,55	S 16,36	C 36,64	H 9,76	N 21,41

Zur Darstellung von $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ und $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ werden bei -15° 17 g (0,1 Mol) $SPCl_3$ langsam zu 250 ml einer 20 %igen wässarigen Lösung von CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$ unter kräftigem Rühren gegeben. Während der Umsetzung, die beendet ist, wenn alles $SPCl_3$ gelöst ist, darf die Temperatur keinesfalls steigen. Die Aufarbeitung erfolgt nach der auf S. 45 angege-

benen Vorschrift für die Trennung der Alkylamido-thiophosphate. Das zum Teil mitgefällte Alkylammoniumchlorid kann durch Extraktion mit Chloroform entfernt werden. Sicherheitshalber werden die Verbindungen auf Chloridfreiheit geprüft.

$(CH_3NH_3)[POS(CH_3NH)_2]$

Ber.	P 18,09	S 18,73	C 21,05	H 8,24	N 24,54
Gef.	P 18,00	S 18,91	C 20,83	H 8,51	N 24,39

$(CH_3NH_3)_2[PO_2S(CH_3NH)]$

Ber.	P 16,37	S 16,94	C 19,05	H 8,52	N 22,21
Gef.	P 16,31	S 16,85	C 19,31	H 8,62	N 22,29

$(C_2H_5NH_3)[POS(C_2H_5NH)_2]$

Ber.	P 14,52	S 15,03	C 33,79	H 9,45	N 19,70
Gef.	P 14,52	S 15,26	C 33,70	H 9,75	N 19,68

$(C_2H_5NH_3)_2[PO_2S(C_2H_5NH)]$

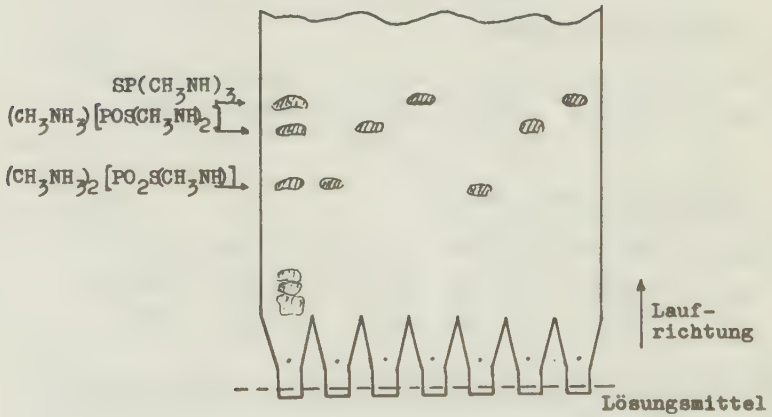
Ber.	P 13,39	S 13,86	C 31,16	H 9,59	N 18,17
Gef.	P 13,31	S 13,98	C 31,40	H 10,14	N 18,14

D) Papierchromatographischer Vergleich der aus $P_4O_6S_4$ bzw. $SPCl_3$ und primären aliphatischen Aminen dargestellten Verbindungen

Die papierchromatographischen Versuche werden in Anlehnung an die Vorschriften von Ebel und Volmar [58], von Thilo und Heinz [59] sowie von Biberacher [25] durchgeführt. Man verwendet ein aufsteigendes Verfahren, bei dem zur besseren Trennung der Flekken die Papiere (Schleicher und Schüll Nr. 2043a, mit 0,5 n HCl gewaschen und getrocknet) unten in keilförmigen Streifen zugeschnitten werden. Das alkalische Laufmittel besteht aus 40 ml

Abbildung V

Papierchromatogramm mit $(RNH_3)[POS(RNH)_2]$ $(RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$ und $SP(RNH)_3$ (schematisch).



58) J.P.Ebel und Y.Volmar, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 233, 415 (1951)

59) E.Thilo und D.Heinz, Z.anorg.allg.Chem. 281, 303 (1955)

Isopropanol, 20 ml Isobutanol, 39 ml H_2O und 1 ml 25 %igem NH_3. Die Laufzeiten der Chromatogramme betragen bis zu 14 Stdn.; die R_f-Werte werden nach jeweils 8 Stdn. gemessen. Zur Entwicklung werden die Papierchromatogramme mit einem Reagenz besprüht, das man aus 200 ml H_2O, 2,5 g Ammoniummolybdat, 25 ml n HCl und 25 ml 30 %iger $HClO_4$ herstellt. Nach dem Trocknen bei 60° wird anschließend 5 Min. mit UV-Licht bestrahlt, wodurch die Flecken eine einheitliche hellblau-grüne bis blaue Färbung erhalten.

E) Die Reaktion von $P_4O_6S_4$ und $SPCl_3$ mit Anilin

Bei der Reaktion von 2,13 g $P_4O_6S_4$ mit 40 ml wasserfreiem Anilin bildet sich bei 30 - 40° innerhalb von ca. 6 Stdn. eine klare Lösung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Amins und des bei der Reaktion entwickelten H_2S im Hochvakuum hinterbleibt ein ölig zähflüssiger Rückstand, aus dem man durch Extraktion mit viel Äther etwas $SP(C_6H_5NH)_3$ isolieren kann. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol liegt die Verbindung analysenrein vor.

Ausbeute: 425 mg (5,11 %)

$SP(C_6H_5NH)_3$ (339,41) Schmp. 151°

Ber.	P 9,12	S 9,43	C 63,71	H 5,34	N 12,39
Gef.	P 9,03	S 9,20	C 63,54	H 5,76	N 12,28

Zur Darstellung von $SP(C_6H_5NH)_3$ wird $SPCl_3$ nach einer Vorschrift von Authenrieth und Rudolph [28]) in eine eisgekühlte Mischung aus Anilin und 10 %iger NaOH getropft. Dann erwärmt man kurz auf 60° und sättigt die Lösung mit konz. HCl, wobei das nicht umgesetzte Anilin gelöst wird. Der ausfallende Niederschlag von $SP(C_6H_5NH)_3$ wird zur Reinigung zunächst mit Sodalösung verrührt, dann mit H_2O gewaschen und schließlich wiederholt aus Äthanol umkristallisiert. Der Identitätsbeweis mit dem aus $P_4O_6S_4$ dargestellten $SP(C_6H_5NH)_3$ ergibt sich aus dem gleichen Schmp., Mischschmp. und den Analysenwerten.

Ber.	P 9,12	S 9,43	C 63,71	H 5,34	N 12,39
Gef.	P 9,25	S 9,54	C 63,42	H 4,98	N 12,33

F) Die Reaktion von P_4S_3 mit primären aliphatischen Aminen

Kondensiert man in einem Frittengefäß auf P_4S_3 bei -78° reines wasserfreies RNH_2 (R = CH_3, C_2H_5), so löst sich das Sulfid allmählich auf, wobei die Lösung je nach Konzentration eine orange- bis weinrote Farbe annimmt. Nach dem Abdampfen des Amins im Vakuum bei -30° hinterbleibt ein hellbraunrotes Öl, das beim Abkühlen auf -80° glasig amorph erstarrt, aber beim Erwärmen auf -30° wieder eine viskose Konsistenz annimmt. Behandelt man das Öl bei 0° längere Zeit mit absolutem Äther, so geht das überschüssige Amin in Lösung, und es scheidet sich eine hellbraun-orange Verbindung der Zusammensetzung $P_4S_3 . 2\ RNH_2$ ab.

$P_4S_3 . 2\ CH_3NH_2$ (282,20)

Ber.	P 43,90	S 34,09	C 8,51	H 3,57	N 9,93
Gef.	P 43,78	S 34,00	C 8,12	H 4,01	N 9,75

$P_4S_3 . 2\ C_2H_5NH_2$ (310,26)

Ber.	P 39,93	S 31,00	C 15,49	H 4,55	N 9,03
Gef.	P 39,69	S 31,22	C 15,36	H 4,27	N 9,21

Die bei Raumtemperatur stabilen und gegen trockene Luft unempfindlichen Verbindungen werden durch Feuchtigkeit ziemlich schnell hydrolysiert. Sie sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol oder Petroläther, unlöslich, dagegen in polaren Solventien, wie Dimethylformamid, Acetonitril und flüssigem NH_3, gut löslich. In wässrigen Laugen zersetzen sich die Verbindungen besonders rasch

unter PH_3-Entwicklung, in nichtoxydierenden Säuren lösen sie sich jedoch nur langsam. Um ihren ionischen Bau zu beweisen, löst man die Verbindungen $P_4S_3 . 2\ RNH_2 = (RNH_3)[P_4S_3(RNH)]$ in reinem Dimethylformamid (DMF) und versetzt gleich mit in DMF gelöstem, wasserfreiem $[Ni(phen)_3]Cl_2$, das als stabiler Komplex für Fällungsreaktionen besonders geeignet ist. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, der zur Entfernung überschüssigen Fällungsreagenzes mit DMF und dann mit Äther gewaschen wird. Die Fällungsprodukte sind relativ beständig. Erst nach zwei Tagen zersetzen sie sich allmählich unter Braunschwarzfärbung. Da sie nicht von wechselnden Mengen fest anhaftendem DMF zu befreien sind, kann keine Gesamtanalyse, sondern zur Bestimmung des Verhältnisses Metall : Phosphor : Schwefel nur eine Verhältnisanalyse durchgeführt werden. Dabei ergeben sich folgende Werte:

für die Fällung des $[P_4S_3(CH_3NH)]^-$

0,0846 g Ni-Diacetyldioxim entspr. 17,2 mg Ni
0,2592 g $Mg_2P_2O_7$ entspr. 72,1 mg P
0,4226 g $BaSO_4$ entspr. 58,1 mg S

Ni : P : S = 1,00 : 7,96 : 6,18 entspr.

$[Ni(phen)_3][P_4S_3(CH_3NH)]_2 \cdot x$ DMF

für die Fällung des $[P_4S_3(C_2H_5NH)]^-$

0,1027 g Ni-Diacetyldioxim entspr. 20,9 mg Ni
0,3168 g $Mg_2P_2O_7$ entspr. 88,2 mg P
0,4942 g $BaSO_4$ entspr 67,9 mg S

Ni : P : S = 1,00 : 8,01 : 5,96 entspr.

$[Ni(phen)_3][P_4S_3(C_2H_5NH)]_2 \cdot x$ DMF

Wie bereits erwähnt, werden die Verbindungen $(CH_3NH_3)[P_4S_3(CH_3NH)]$ und $(C_2H_5NH_3)[P_4S_3(C_2H_5NH)]$ beim Erwärmen auf 50° im Hochvakuum unter Abspaltung von CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$ allmählich abgebaut, wobei sie sich rötlich-orange färben. Steigert man die Temperatur langsam auf 80°, so erhält man nach 6 Stdn. tieforange gefärbte Reaktionsprodukte, aus denen sich mit CS_2 die in Tab. VI aufgeführten Mengen P_4S_3 zurückgewinnen lassen.

Tabelle VI

Versuch Nr.	1	2	3
mg $(CH_3NH_3)[P_4S_3(CH_3NH)]$	370,3	267,8	——
mg $(C_2H_5NH_3)[P_4S_3(C_2H_5NH)]$	——	——	409,5
mg P_4S_3	14,8	16,6	18,6
% P_4S_3	5,13	7,95	6,40

Kondensiert man auf die, nach dem Entfernen des P_4S_3 erhaltenen Reaktionsprodukte nochmals bei -80° CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$, so geht ein kleiner Teil in Lösung. Nach dem Abfiltrieren wird der dunkelbraunrote, unlösliche, etwas schmierige Rückstand mit Äther zur Kristallisation gebracht. Erhitzt man diese Produkte wiederum bei 80° im Hochvakuum und wiederholt das Aufkondensieren der Amine und die anschließende thermische Behandlung noch zweimal, so erhält man die analysenreinen, tieforange bis braunrot gefärbten Verbindungen $P_4S_2NCH_3$ und $P_4S_2NC_2H_5$.

$P_4S_2NCH_3$ (217,07)

Ber.	P 57,08	S 29,54	C 5,53	H 1,39	N 6,45
Gef.	P 56,88	S 29,10	C 5,27	H 1,90	N 6,40

$P_4S_2NC_2H_5$ (231,09)

Ber.	P 53,61	S 27,75	C 10,40	H 2,18	N 6,06
Gef.	P 53,42	S 27,39	C 10,10	H 2,89	N 5,69

$P_4S_2NCH_3$ und $P_4S_2NC_2H_5$ sind relativ luftbeständig und nur wenig hygroskopisch. In polaren und unpolaren Lösungsmitteln sind die Verbindungen unlöslich, auch in CS_2, dem besten Lösungsmittel für P_4S_3. In Säuren erfolgt nur langsame, in H_2O und besonders in Laugen jedoch schnelle Zersetzung. In Aminen und in flüssigem NH_3 sind die Verbindungen ebenfalls unlöslich; offenbar bilden sich aber hierbei Addukte unbekannter Zusammensetzung.

$P_4S_2NCH_3$ bzw. $P_4S_2NC_2H_5$ sind bis ca. 85^o beständig. Oberhalb dieser Temperatur sintern sie zu dunkelbraunroten Produkten zusammen.

Zum Nachweis des $[PO_3S]^{3-}$-Anions, das als Zwischenprodukt der Hydrolyse entsteht, wird die ca. 0,5 n HCl-saure Lösung des zersetzten $[(CH_3)_3NH]_2[H_2P_2S_6]$ im Vakuum von entwickeltem H_2S befreit und mit NaOH neutralisiert. Anschließend tropft man diese Lösung in eine Mischung von 2 g $BaCl_2$ und 1 g NaCl in 40 ml H_2O. Das ausgeschiedene feinkristalline $NaBa[PO_3S] \cdot 8\ H_2O$ wird zur Reinigung in wenig eiskalter verdünnter HCl gelöst und diese Lösung wieder in die beschriebene, durch NaOH schwach alkalisch gemachte Lösung getropft.

$NaBa[PO_3S] \cdot 8\ H_2O$ (415,49)

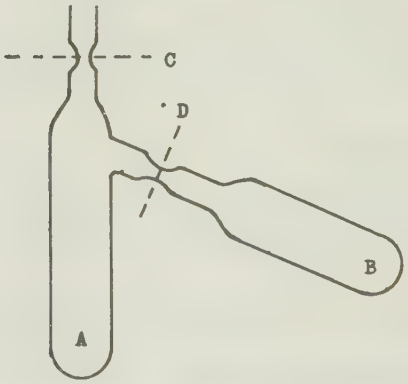
Ber.	Na 5,53	Ba 33,06	P 7,45	S 7,72
Gef.	Na 5,30	Ba 32,25	P 7,20	S 7,31

Das IR-Spektrum des $NaBa[PO_3S] \cdot 8\ H_2O$ stimmt mit dem schon früher von Steger und Martin [27]) beschriebenen Spektrum des $[PO_3S]^{3-}$-Anions überein.

Um die Natur der primär entstehenden zitronengelben Lösung zu untersuchen, die gleich nach dem Auftauen der Komponenten entsteht, wird im Schenkel A eines Zweischenkeleinschlußrohres (Abb. VI) eine Mischung von P_4S_3 mit $(CH_3)_3N$ im Molverhältnis 1 : 2 in 20 ml flüssigem H_2S in der beschriebenen Weise hergestellt. Nach dem Abschmelzen bei C und Erwärmen auf -20° wird die gelbe Lösung von ungelöstem P_4S_3 nach B abdekantiert, wobei einige Körnchen P_4S_3 als Impfkristalle mit nach B überführt werden. Kühlt man den Schenkel B langsam auf -80°, so fällt unter Entfärbung der Lösung reines P_4S_3 kristallin aus, worauf man die Flüssigkeit nach A zurückdekantiert. Das in B ausgefallene P_4S_3 reinigt man von

anhaftendem Amin durch mehrmaliges Umkondensieren des H_2S von A nach B und anschließendes Abdekantieren des Lösungsmittels. Nach dem Abdampfen des H_2S aus dem Zweischenkelgefäß wird das Einschlußrohr B geöffnet und das P_4S_3 anhand seines Schmp. identifiziert.

Abbildung VI



In einem weiteren Versuch stellt man in der beschriebenen Weise die gelbe Lösung in Rohr A des Zweischenkelgefäßes her und dekantiert sie bei -20° in Rohr B, wobei man dafür sorgt, daß keine Impfkristalle von ungelöst in A zurückbleibendem P_4S_3 nach B gelangen. Anschließend trennt man Rohr B vom Zweischenkelgefäß durch Abschmelzen bei D, dampft das H_2S aus B bei -60° ab und ermittelt das Gewicht des ölig gelben Rückstandes in B nach fünfstündiger Behandlung im Hochvakuum bei -60°.

Das in Rohr A ungelöst zurückbleibende P_4S_3 wird durch mehrmaliges Waschen mit flüssigem H_2S auf einer Fritte gereinigt, ausgewogen und die nach B in gelöstem Zustand abde-

kantierte Menge P_4S_3 aus der Differenz von insgesamt eingesetztem und aus A zurückgewonnenem P_4S_3 bestimmt.

Eingesetzte Menge P_4S_3	1,67 g
nicht gelöstes P_4S_3	0,52 g
gelöstes P_4S_3	1,15 g

Gewichtszunahme von B 2,26 g

entspr. dem Molverhältnis P_4S_3 : $[(CH_3)_3NH]SH$ = 1 : 2,41

Bei -30° gibt die in B erhaltene gelbe zäh viskose Substanz sehr leicht H_2S ab und bei 0° auch $(CH_3)_3N$, und man erhält schließlich im Vakuum P_4S_3 neben einem undefinierten Zersetzungsprodukt.

Z U S A M M E N F A S S U N G

In Analogie zu den Reaktionen von P_4S_{10}, P_4O_{10} und $P_4O_6S_4$ mit flüssigem Ammoniak setzt sich $P_4O_6S_4$ mit primären aliphatischen Aminen RNH_2 (R = CH_3, C_2H_5) unter schrittweise erfolgendem Abbau der Adamantanstruktur zu Monothiophosphorsäurederivaten um, wobei der Ablauf der folgenden zwei Reaktionen nachgewiesen werden konnte:

$$P_4O_6S_4 + 12\ RNH_2 \xrightarrow{0^\circ} SP(RNH)_3 + 3\ (RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$$

$$P_4O_6S_4 + 12\ RNH_2 \xrightarrow{0^\circ} 2\ (RNH_3)[POS(RNH)_2] + 2\ (RNH_3)_2[PO_2S(RNH)]$$

Dieser Reaktionsverlauf wird einerseits durch analytische Daten und den Aminverbrauch, andererseits durch den papierchromatographischen und IR-spektroskopischen Vergleich mit den identischen Thiophosphorsäure-tris(alkylamiden) und Alkylamido-thiophosphaten gestützt, die auf grundsätzlich anderen Wegen, nämlich aus $SPCl_3$ mit wasserfreien bzw. wässrigen Aminen erhalten werden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Reaktionen des P_4S_3 mit primären aliphatischen Aminen RNH_2 (R = CH_3, C_2H_5), sowie mit Trimethylamin in flüssigem Schwefelwasserstoff beschrieben. Dabei werden im ersten Fall Additionsverbindungen $P_4S_3 . 2\ RNH_2 = (RNH_3)[P_4S_3(RNH)]$ gebildet, die auf Grund von Fällungsreaktionen der $[P_4S_3(RNH)]^-$-Anionen mit $[Ni(phen)_3]^{2+}$-Kationen als salzartig gebaute Alkylammoniumverbindungen aufzufassen

sind. Die Anlagerung des nucleophilen RNH^--Anions erfolgt wahrscheinlich an demjenigen P-Atom des P_4S_3, das durch drei Schwefelbrücken mit den übrigen drei P-Atomen verknüpft und dadurch positiv aufgeladen ist. Hierbei wird eine der P-S-P-Bindungen gelöst.

Bei 80° unterliegt P_4S_3 mit den primären aliphatischen Aminen der Aminolyse; unter Bildung von $P_4S_2NCH_3$ bzw. $P_4S_2NC_2H_5$ wird hierbei jeweils ein S-Atom des P_4S_3 durch NCH_3- bzw. NC_2H_5-Gruppen ersetzt.

Nachdem bekanntlich flüssiger Schwefelwasserstoff in die Reihe der protonenaktiven nichtwässrigen Lösungsmittel einzuordnen ist, fungieren Amine, wie $(CH_3)_3N$, als Basen, wobei eine Dissoziation in $[(CH_3)_3NH]^+$ und $[SH]^-$ erfolgt.

Bei der Umsetzung dieser Lösung mit P_4S_3 bei -20 bzw. 0° erhält man das farblose kristalline Bis(trimethylammonium-) dihydrogen-hexathio-diphosphat(+IV),

$$[(CH_3)_3NH]_2 \left[\begin{array}{c} S \quad S \\ \| \quad \| \\ H\text{-}S\text{-}P\text{-}P\text{-}S\text{-}H \\ | \quad | \\ S^{\ominus} \quad S^{\ominus} \end{array} \right]$$

, womit erstmalig ein Thiophosphat mit vierwertigem Phosphor dargestellt werden konnte. Die angegebene Struktur ergibt sich eindeutig aus dem IR- bzw. Ramanspektrum, die Oxydationszahl +IV des Phosphors aus dem Verlauf der Hydrolyse, für die ein Schema aufgestellt wird. Diese führt unter Disproportionierung des Phosphors und intermediärer Bildung von $[PO_3S]^{3-}$-Anionen schließlich zu 50 % PO_4^{3-} und 50 % HPO_3^{2-}.

L e b e n s l a u f

Hans Heinrich Hölemann
geboren am 11. Mai 1935 in München
als Sohn des Chemikers Dr. Paul Hölemann
und seiner Ehefrau Hilde, geb. Müller.
Seit dem 16. Mai 1963 verheiratet, zwei Kinder.

Schulbildung und Studium:
1941 - 1945 Volksschule in Piesteritz bei Lutherstadt Wittenberg
1945 - 1950 Einheitsschule in Wittenberg
1950 - 1954 Aufbauschule der Stadt Dortmund
Reifezeugnis dieser Schule vom 10. März 1954.
Im Sommersemester 1954 Beginn des Studiums an der Westfälischen Wilhelms Universität Münster.
Im Wintersemester 1954/55 beurlaubt für ein Werksemester beim Evangelischen Studienwerk Villigst.
Seit dem Sommersemester 1955 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
Diplomchemiker-Vorexamen am 11. November 1960
Diplomchemiker-Hauptexamen am 19. Juni 1964
Diplomarbeit von März 1963 bis Juni 1964 über das Thema "Zur Kenntnis der Reaktionsweise des farblosen Phosphors und des Phosphins mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak."
Vom 1. Mai 1963 bis 31. Juli 1964 wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. August 1964 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck
- J Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -